



**You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Opracowanie procedury rentgenowskiej analizy strukturalnej materiałów wielofazowych zawierających fazy niestechiometryczne i nanometryczne

Author: Grzegorz Dercz

Citation style: Dercz, Grzegorz. (2007). Opracowanie procedury rentgenowskiej analizy strukturalnej materiałów wielofazowych zawierających fazy niestechiometryczne i nanometryczne. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Instytut Nauki o Materiałach
Zakład Badań Strukturalnych

**Opracowanie procedury rentgenowskiej analizy
strukturalnej materiałów wielofazowych
zawierających fazy niestechiometryczne
i nanometryczne**

Praca doktorska

Autor: mgr Grzegorz Dercz

Promotor: prof. UŚ dr hab. Lucjan Pająk

Katowice 2007

*Pragnę w szczególny sposób podziękować
Panu prof. UŚ dr hab. Lucjanowi Pajkowi,
promotorowi mojej pracy, za poświęcony czas
i wszystkie wskazówki merytoryczne.*

*Wyjątkowe słowa podziękowania kieruję moim
najbliższym, za poświęcenie i wsparcie.
Mamo, Tato, Martusiu.
Dziękuję!*

*Serdecznie dziękuję Koleżankom i Kolegom
z Zakładu Badań Strukturalnych za
współpracę i pomoc w realizacji pracy.*

Spis treści

Spis oznaczeń ujętych w pracy	4
Wstęp	7
1. Charakterystyka dyfraktogramów – główne problemy	9
2. Zestawienie wybranych metod analizy dyfraktogramów	13
3. Metoda Toraya	16
3.1. Funkcja opisująca profile linii dyfrakcyjnych	17
3.2. Metoda dopasowywania profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych (procedura PRO-FIT)	18
3.2.1. Funkcja natężenia i położenia linii dyfrakcyjnych	19
3.2.2. Metoda dopasowywania całego dyfraktogramu (procedura WPPF)	21
3.2.3. Zależność kątowa parametrów profilu linii dyfrakcyjnych	21
3.2.4. Położenie linii dyfrakcyjnej	22
4. Metoda Rietvelda	24
4.1. Funkcje profilu linii dyfrakcyjnych	25
4.2. Ilościowa analiza fazowa metodą Rietvelda	27
5. Wskaźniki jakości dopasowania w metodzie Toraya i Rietvelda	31
6. Pomiar wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych	33
7. Wytwarzanie materiałów metodą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej	36
8. Teza, cel i zadania pracy	37
9. Materiał badań	39
9.1. Materiały testowe	39
9.1.1. Materiały jednofazowe	39
9.1.2. Mieszanki wielofazowe	45
9.2. Materiały techniczne	46
10. Metodyka badań	47
10.1. Metody pomiarowe	47
10.1.1. Rentgenowska analiza fazowa	47
10.1.2. Transmisyjna mikroskopia elektronowa	47

10.1.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa	47
10.2. Metody obliczeniowe	48
10.2.1. Procedura dopasowywania profili pojedynczych linii dyfakcyjnych	
PRO-FIT metody Toraya	48
10.2.2. Metoda Rietvelda	48
10.2.3. Dyskusja błędów	49
11. Wyniki badań i ich dyskusja	50
11.1. Analiza błędów przy wyznaczaniu parametrów profili linii dyfrakcyjnych	50
11.2. Dobór funkcji analitycznych w metodzie Rietvelda dla materiałów o różnym stopniu dyspersji	53
11.3. Analiza jednofazowych materiałów testowych	55
11.3.1. Analiza profilu linii dyfrakcyjnych metodą Toraya	55
11.3.2. Charakterystyka struktury jednofazowych próbek testowych - zasadność łącznego stosowania metod Toraya i Rietvelda	60
11.3.2.1. Analiza parametrów komórki elementarnej	60
11.3.2.2. Oszacowanie wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych	66
11.4. Testowe mieszaniny wielofazowe	71
11.5. Wpływ wielkości krystalitów na jakość dopasowania w metodzie Rietvelda	83
11.6. Wpływ wielkości krystalitów na dokładność ilościowej analizy wielofazowych mieszanin metodą Rietvelda	85
12. Procedura analizy wielofazowych materiałów przy łącznym wykorzystaniu metod Toraya i Rietvelda.	90
13. Zastosowanie procedury łącznego stosowania metody Rietvelda i Toraya do analizy materiałów technicznych	92
13.1. $\text{NiAl} + \text{TiC} + \text{Al}_2\text{O}_3$	92
13.2. $\text{FeAl}(\text{Cr}) + \text{Fe}(\text{Cr}) + \text{FeO} + \text{TiC} + \text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Cr}_7\text{C}_3$	101
Wnioski	109
Literatura	110
Własne publikacje według kolejności cytowania	116
Spis rysunków	118
Spis tabel	121

Spis oznaczeń ujętych w pracy

Oznaczenie Opis

y_i	– natężenie eksperymentalne w i - tym punkcie,
y_{ti}	– natężenie teoretyczne w i - tym punkcie,
$\Gamma(R)$	– funkcją gamma,
T	– położenie maksimum refleksu (metoda Toraya),
$W_T=FWHM$	– szerokość połówkową refleksu (metoda Toraya),
w_L	– szerokość połówkową refleksu dla $2\theta \leq T$ (metoda Toraya),
w_H	– szerokość połówkową refleksu dla $2\theta > T$ (metoda Toraya),
A	– parametr asymetrii profilu refleksu (metoda Toraya),
R_L	– szybkość spadku natężenia refleksu dla $2\theta \leq T$ (metoda Toraya),
R_L	– szybkość spadku natężenia refleksu dla $2\theta > T$ (metoda Toraya),
B	– dopasowywany poziom tła (metoda Toraya),
I_{jk}	– natężenie integralne k -tego składnika dubletu promieniowania charakterystycznego ($K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$) dla j -tego refleksu w metodzie Toraya,
K	– dopasowywany parametr będącym stosunkiem natężeń składowych $K_{\alpha 2}$ do $K_{\alpha 1}$ dubletu promieniowania charakterystycznego (metoda Toraya),
I_j	– natężenie integralne refleksu (metoda Toraya),
λ_1	– długości fal składowych $K_{\alpha 1}$ charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (metoda Toraya),
λ_2	– długości fal składowych $K_{\alpha 2}$ charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego (metoda Toraya),
e	– dopasowywany parametr na korektę rozdzielenia składowych refleksu od dubletu $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ (metoda Toraya),
w_1, w_2, w_3	– dopasowywane parametry szerokości połówkowej w metodzie Toraya.
a_1, a_2, a_3	– dopasowywane parametry asymetrii (metoda Toraya),
r_{L1}, r_{L2}, r_{L3}	– dopasowywane parametry szybkości spadku natężenia dla $2\theta \leq T$ (metoda Toraya),
r_{H1}, r_{H2}, r_{H3}	– dopasowywane parametry szybkości spadku natężenia dla $2\theta > T$ (metoda Toraya),
$a^*, b^*, c^*,$ $\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$	– stałe w sieci odwrotnej (metoda Toraya),
t_1, t_2, t_3	– dopasowywane parametry położenia maksimum linii dyfrakcyjnej (metoda Toraya),

- S – czynnik skali (metoda Rietvelda),
 L – czynnik Lorentza polaryzacyjny (metoda Rietvelda),
 F – czynnik struktury (metoda Rietvelda),
 P – poprawka na obecność uprzywilejowanej orientacji krystalitów w próbce (metoda Rietvelda),
 $G(\Delta\theta)$ – funkcja opisująca kształt linii dyfrakcyjnej o położeniu maksimum w punkcie $2\theta_{hkl}$ (metoda Rietvelda),
 G – funkcja Gaussa (metoda Rietvelda),
 L – funkcja Lorentza (metoda Rietvelda),
 L_1, L_2 – zmodyfikowana funkcja Lorentza (metoda Rietvelda),
 pV – funkcja pseudo-Voigta (metoda Rietvelda),
 P_{VII} – funkcja Pearsona VII (metoda Rietvelda),
 $TCHZ$ – zmodyfikowana funkcja Thompson – Cox – Hastings (metoda Rietvelda),
 NA, NB, NC – parametry mix (metoda Rietvelda),
 $H_k = FWHM$ – szerokość połówkowa refleksu k (metoda Rietvelda),
 W_i – zawartość procentowa fazy i w mieszaninie faz (%wag.) (metoda Rietvelda),
 Z – liczba cząsteczek w komórce elementarnej ,
 M – masa cząsteczkowa (w jednostkach masy atomowej),
 V – objętość komórki elementarnej (w \AA^3),
 A_i – objętość cząstki i ,
 $\bar{\mu}$ – średni liniowy współczynnik absorpcji dla ciał stałych,
 τ_i – czynnik absorpcji dla cząstek i -tej fazy,
 α – zbiór wszystkich szukanych parametrów (dopasowywanych w procesie iteracyjnym),
 w_i – waga przypisana do i – tej obserwacji, która dana jest wzorem y_{ti}^{-1} zgodnie ze statystyką rozkładu Poisson'a,
 N – liczba punktów pomiarowych (metoda Rietvelda),
 A_{pp}^{-1} – element przekątnej macierzy odwrotnej (metoda Rietvelda),
 P_d – liczba dopasowanych parametrów (metoda Rietvelda),
 K_S – stała Scherrera ≈ 1 ,
 D_{hkl} – średni wymiar krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (hkl) [\AA],
 $\left\langle \frac{\Delta a}{a} \right\rangle$ – zniekształcenia sieciowe drugiego rodzaju,
 β_z – szerokość refleksu związana z wpływem zniekształceń sieciowych,
 β_k – szerokość refleksu związana z wpływem krystalitów,

- q – moduł wektora rozpraszania,
 σ_p – odchylenie standardowe,
 $S_{x,t}$ – odchylenie standardowe w rozkładzie Studenta,
 $S_{\bar{x},t}$ – odchylenie standardowe średniej w rozkładzie Studenta,
 V_x – współczynnik zmienności w rozkładzie Studenta,
 $V_{\bar{x}}$ – współczynnik zmienności średniej w rozkładzie Studenta,

Wstęp

Dla nowych, często zaawansowanych technologicznie produktów wymagane jest, aby były one wykonane z materiałów, charakteryzujących się wyraźnie określonymi właściwościami i parametrami. Dlatego coraz częściej sięga się po nowoczesne materiały jak np. kompozyty otrzymane nowymi technologiami. Materiały tego typu charakteryzują się wielofazową budową złożoną z faz międzymetalicznych, ceramik czy też polimerów, niejednokrotnie występujących w postaci mikro i nanokrystalicznej. Stosowanie wielu zabiegów technologicznych przy otrzymywaniu wspomnianych materiałów powoduje złożoność ich budowy, a tym samym konieczne jest stosowanie wielu technik badawczych dla określenia ich struktury.

Metody badania struktury materiałów oparte na dyfrakcji promieni rentgenowskich należą do najczęściej stosowanych. Pomimo zastosowania coraz dokładniejszych technik cyfrowej rejestracji dyfraktogramów, a także cyfrowej ich analizy, w dalszym ciągu problemem pozostaje nakładanie się linii dyfrakcyjnych. Analiza dyfraktogramów pochodzących od prostych układów jedno czy dwu fazowych, z fazami o strukturach wyżej symetrycznymi i o znanej stechiometrii nie nastręcza zazwyczaj wielu trudności. Problemy z analizą pojawiają się w przypadku dyfraktogramów od wielofazowych materiałów z fazami niżej symetrycznymi, szczególnie, gdy występują zaburzenia w stechiometrii, a poprzez to, znacząca zmiana parametru sieciowego w stosunku do danych katalogowych. Wzrost szerokości połówkowej refleksów na wskutek zmniejszenia rozmiaru kryształitów dodatkowo utrudnia poprawną analizę dyfraktogramów. Okazuje się, że zastosowanie jednej metody analitycznej jest często zawodne i niewystarczające do wykonania pełnej charakterystyki strukturalnej materiałów wielofazowych, z fazami ceramicznymi i międzymetalicznymi, o kryształitach w skali mikro i nanometrycznej.

Z przeglądu literaturowego odnośnie badania struktury materiałów z fazami zarówno ceramicznymi, międzymetalicznymi jak i czystymi metalami przy użyciu metod dyfrakcyjnych wynika, iż dla materiałów mikrokryystalicznych bardzo dobrze opisano zasady analizy dyfraktogramów od takich materiałów [1-6]. Interpretacją dyfraktogramów od materiałów amorficznych szeroko zajmowali się między innymi Karolus i Łągiewka, wykazując użyteczność wprowadzonej procedury analizy połączonymi metodami RDF i Rietvelda [7-11]. Pojawiło się również wiele prac o analizie dyfraktogramów od nanomateriałów [12-15]. Z przeglądu literaturowego nie

odnotowano natomiast prac odnoszących się do analizy metodami rentgenowskimi materiałów złożonych jednocześnie z wielu faz o krystalitach w skali mikro i nanometrycznej.

Przedmiotem niniejszej pracy jest przygotowanie procedury pozwalającej na analizę dyfraktogramów od mikro i nanokrystalicznych materiałów wielofazowych. Procedura polegać będzie na połączeniu procedury PRO-FIT Toraya i metody Rietvelda. Procedura PRO-FIT Toraya umożliwia wyznaczenie parametrów profili linii dyfrakcyjnych leżących w wąskim zakresie kątowym. W metodzie Rietvelda wykorzystuje się do analizy cały dyfraktogram w celu udokładnienia parametrów struktury jak również do oznaczania udziałów wagowych składników mieszaniny.

Praca podzielona została na dwie części. Część literaturowa zawiera podstawy teoretyczne metod Toraya i Rietvelda oraz metod do wyznaczania wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych. W tej części zawarto również krótką charakterystykę procesu samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej (SHS), jako jednej z metod otrzymywania materiałów kompozytowych. Część poświęcona badaniom została podzielona na dwa podrozdziały: testowy i aplikacyjny. Pierwszy z nich zawiera wyniki analiz na odpowiednio dobranych materiałach testowych, drugi z kolei zawiera wyniki badań odnoszące się do wykorzystania zaproponowanej procedury w analizie materiałów aplikacyjnych, w postaci kompozytowych proszków otrzymanych przy użyciu samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej (SHS).

Jako materiały testowe użyto próbki spreparowane z mikro i nanokrystalicznych proszków NiAl i FeAl, a także mikrokystalicznego TiC, Cr₂O₃ oraz α-Al₂O₃ o wysokiej czystości (99,99%) firmy Albemarle Corporation.

Pierwszy materiał aplikacyjny zawiera fazę międzymetaliczną NiAl modyfikowaną fazami ceramicznymi Al₂O₃ i TiC [16-17], natomiast drugi materiał aplikacyjny stanowiła mieszanina faz: FeAl(Cr), Fe(Cr), FeO, Cr₇C₃, Cr₃C₂ oraz TiC [18-19].

Jako podsumowanie – wysunięto propozycję toku postępowania przy analizie dyfraktogramów rentgenowskich od materiałów wielofazowych z fazami ceramicznymi i międzymetalicznymi, o krystalitach w skali mikro i nanometrycznej.

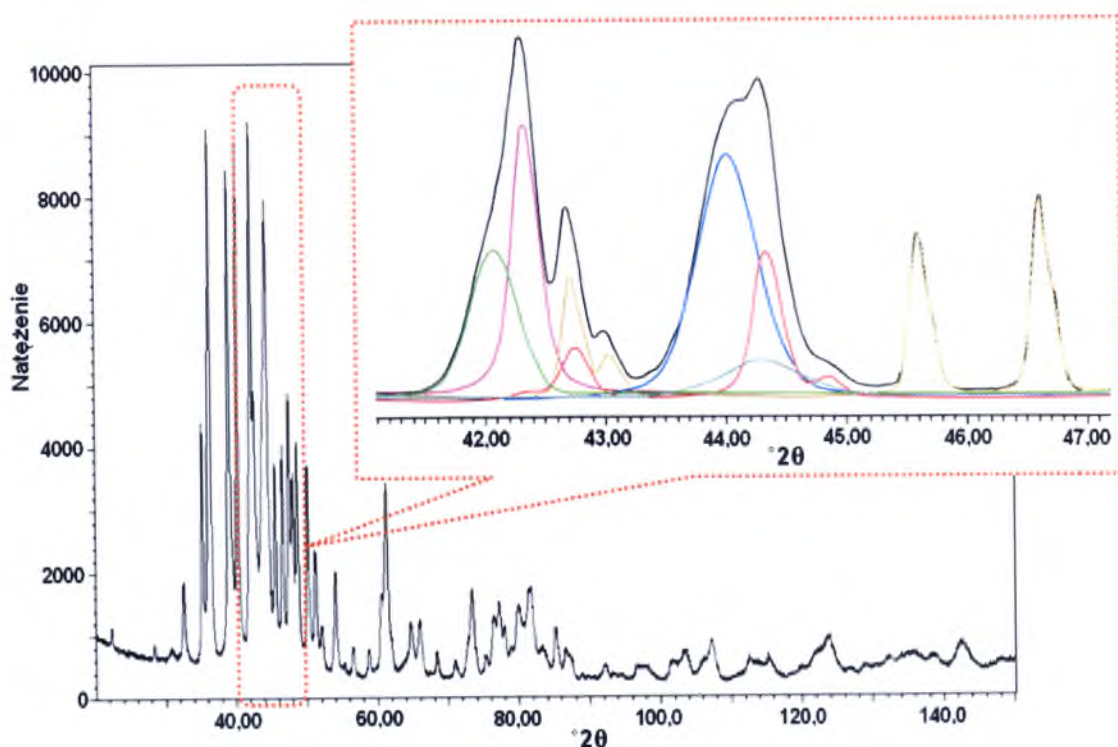
1. Charakterystyka dyfraktogramów – główne problemy

Metody rentgenowskiej analizy materiałów są obecnie coraz szerzej stosowane dzięki rozwojowi technik komputerowych, pozwalających na coraz dokładniejsze wykorzystanie cyfrowych danych uzyskiwanych z aparatury rentgenowskiej.

Istnieją różne metody analizy dyfraktogramów. Z jednej strony można traktować wszystkie linie dyfrakcyjne niezależnie, znajdować położenie, natężenie, szerokość i kształt każdego z nich (np. procedura PRO-FIT Toraya), a następnie na tej podstawie określać parametry sieci i inne cechy struktury. Przeciwnieństwem natomiast jest metoda Rietvelda, w której parametry położenia i natężenia refleksów określa zadany model struktury kryształu, a szerokości i kształty tych refleksów są powiązane zależnościami matematycznymi. Wszystkie zmienne (parametry sieci, pozycje atomów w komórce elementarnej i inne) są dopasowywane w iteracyjnej procedurze tak, aby dyfraktogram dla założonego modelu struktury osiągnął jak najlepszą zgodność z danymi doświadczalnymi. W trakcie analizy metodą Rietvelda materiałów złożonych z kilku faz problemem jest prawidłowe zaproponowanie wstępnego teoretycznego modelu struktury.

Zazwyczaj nie napotyka się na trudności przy analizie dyfraktogramów od układów, gdy mamy do czynienia z fazami o znanej stechiometrii i strukturach wyżej symetrycznych [20-28]. Problemy pojawiają się w przypadku dyfraktogramów od wielofazowych materiałów z fazami niżej symetrycznymi. Znaczne utrudnienia pojawiają się podczas występowania zaburzeń w stechiometrii faz, gdyż zmianie ulega parametr sieciowy w stosunku do danych katalogowych. Dodatkowe utrudnienia związane są z występowaniem faz nanometrycznych powodujących poszerzenie linii dyfrakcyjnych [29-31]. Przykład złożonego dyfraktogramu pokazuje rys. 1. Pochodzi on od materiału zawierającego dwie fazy niżej symetryczne (Cr_3C_2 i Cr_7C_3) i cztery fazy z układu regularnego ($\text{FeAl}(\text{Cr})$, $\text{Fe}(\text{Cr})$, FeO i TiC), w tym jednej nanometrycznej ($\text{FeAl}(\text{Cr})$).

Nakładanie się linii dyfrakcyjnych od poszczególnych faz, widoczne na poszerzonym fragmencie, powoduje znaczące utrudnienie lub niemożliwość poprawnej analizy takiego dyfraktogramu. Okazuje się, że zastosowanie jednej metody analitycznej (np. metody Rietvelda) jest często zawodne i niewystarczające do wykonania pełnej charakterystyki strukturalnej materiałów wielofazowych o kryształach w skali mikro i nanometrycznej.



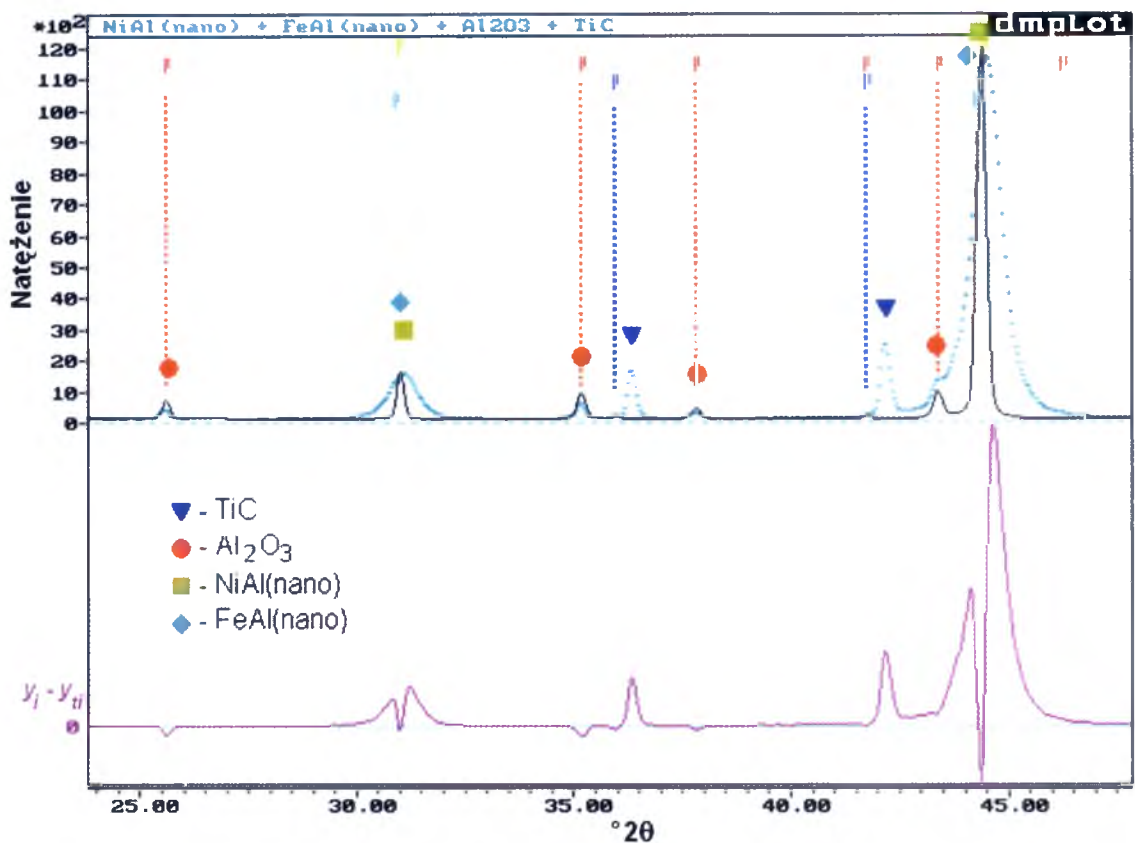
Rys. 1. Przykładowy rentgenogram od 6-cio fazowego materiału z widocznymi nakładającymi się liniami dyfrakcyjnymi

Przykład trudności na jakie napotyka się podczas analizy metodą Rietvelda tego typu materiałów obrazuje przykład z rys. 2. Prezentuje on wynik dopasowania Rietvelda, otrzymany w oparciu o dane katalogowe dla mieszaniny czterech faz: nanokrystalicznych NiAl i FeAl oraz mikrokryształicznych TiC i Al_2O_3 . Przedstawiony przykład z rys. 2 dobrze ilustruje jak ważne są prawidłowe parametry wejściowe w metodzie Rietvelda.

Punktami koloru zielonego zaznaczone jest natężenie eksperymentalne $y_i(2\theta)$, natężenie teoretyczne $y_{it}(2\theta)$ linią czarną (rys. 2a), a kolorem fioletowym (rys. 2b) wykreślono krzywą różnicową $y_i(2\theta) - y_{it}(2\theta)$. Na widocznym fragmencie dyfraktogramu od czterofazowego materiału naniesiono oznaczenia faz (●, ◆, ■, ▼) wskazujące rzeczywiste położenia refleksów danej fazy. Pionowymi, przerywanymi liniami koloru niebieskiego i czerwonego zaznaczono miejsca, które powinny zajmować refleksy poszczególnych faz mieszaniny wg danych katalogowych, odpowiednio dla TiC i Al_2O_3 .

W przypadku prezentowanej próbki dla węgliku tytanu (▼) występuje zaburzenie stechiometrii, co powoduje wyraźne przesunięcie w stronę wyższych kątów refleksów

w stosunku do położenia katalogowych (niebieska przerywana linia). W konsekwencji wprowadzenie katalogowych wartości parametrów sieciowych dla TiC jako danych wejściowych uniemożliwia prawidłową analizę metodą Rietvela. Próbką, dla której na rys. 2 przedstawiono fragment dyfraktogramu zawiera również wzorec Al_2O_3 , którego położenia linii dyfrakcyjnych zaznaczono (●). W odróżnieniu od węglika tytanu, dla wzorcowej fazy korundu obserwowane eksperymentalne położenia linii dyfrakcyjnych na dyfraktogramie, bardzo dobrze pokrywają się z danymi katalogowymi tej fazy. W przypadku nanometrycznych faz NiAl i FeAl z uwagi na możliwość tworzenia wtórnych roztworów stałych również obserwuje się przesunięcie refleksów dyfrakcyjnych w porównaniu z katalogowymi. Dodatkowo w tym przypadku napotykamy na trudność w prawidłowym wyznaczeniu szerokości połówkowej dla każdej z tych faz z uwagi na nanometryczny rozmiar krystalitów. Dzieje się tak, ponieważ zbliżone wartości parametru sieciowego faz należących do tych samych grup przestrzennych (B2), powodują silne nakładanie się refleksów i utrudniają wyselekcjonowanie z nich składowych refleksów od wyżej wymienionych aluminidków.

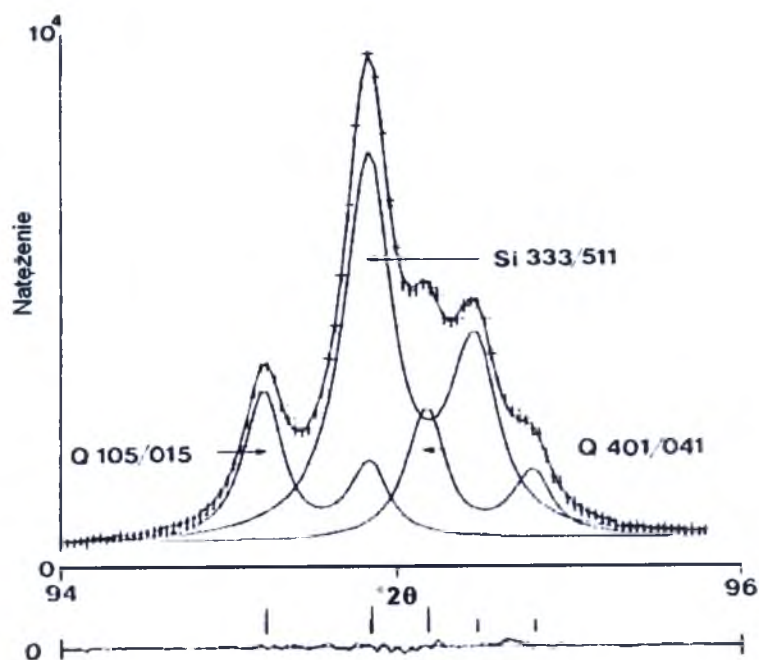


Rys. 2. Fragment dyfraktogramu z danymi wejściowymi w metodzie Rietvela

Podane przykłady tj. niestechiometria oraz obecność krystalitów w skali nano pokazuje na jakie przeszkody napotyka się przy charakterystyce takich materiałów za pomocą metody Rietvelda [32-33].

W przypadku wspomnianych trudności koniecznym wydaje się zastosowanie dodatkowych wstępnych metod, które pozwolą wyeliminować te niedogodności.

Duże możliwości w tym zakresie posiada metoda Toraya z procedurą PRO-FIT. Posiada ona możliwość rozdzielania nakładających się linii dyfrakcyjnych i wyznaczenie parametrów ich profili oraz określa ich położenia maksimum (rys. 3).



Rys. 3. Przykładowy wynik dopasowania nakładających się refleksów od α -SiO₂ i Si

Przykładowy wynik dopasowania i rozdzielania linii dyfrakcyjnych od α -SiO₂ i Si metodą Toraya obrazuje rys. 3 [34]. Symbol „+” odzwierciedla krzywą eksperymentalną, natomiast liniami ciągłymi odwzorowane są obliczone profile linii dyfrakcyjnych. W dolnej części rysunku wykreślona jest krzywa różnicowa pomiędzy danymi eksperymentalnymi a obliczonymi.

Jak wynika z podanego przykładu, istnieje możliwość rozdzielania nakładających się refleksów i wyznaczenia parametrów ich profili. Otrzymane wartości (położenie i szerokość połówkowa) profili linii dyfrakcyjnych mogą być, przy użyciu innych metod przeliczone na parametry strukturalne. Te z kolei mogą być potencjalnie zastosowane jako wartości startowe dla modelu teoretycznym w procedurze Rietvelda.

2. Zestawienie wybranych metod analizy dyfraktogramów

Zestawienie i krótką charakterystykę wybranych metod analizy dyfraktogramów pokazano w tabeli 1 [35]. Przedstawiona klasyfikacja obejmuje metody Toraya i Rietvelda, przy czym metoda Toraya obejmuje dwie procedury:

- procedura I – dopasowywania profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych (program PRO-FIT),
- procedura II – dopasowywania całego dyfraktogramu (program WPPF).

Tabela 1. Charakterystyka wybranych metod analizy dyfraktogramów

	Metoda Toraya		Metoda Rietvelda
	Analiza profilu linii dyfrakcyjnych (PRO-FIT)	Analiza pełnego dyfraktogramu (WPPF)	
Cel analizy	Rozdzielenie refleksów na składowe	Rozdzielenie refleksów na składowe i udokładnianie parametrów komórki elementarnej	Udokładnianie struktury
Zakres analizy	Wąski zakres dyfraktogramu	Cały dyfraktogram	Cały dyfraktogram
Pozycja maksimum refleksu	Parametr niezależny	W funkcji parametrów komórki elementarnej	W funkcji parametrów komórki elementarnej
Natężenie integralne	Parametr niezależny	Parametr niezależny	W funkcji parametrów strukturalnych
Kształt refleksu	Niezależny od kąta	Zależny od kąta	Zależny od kąta
Wymagane parametry początkowe	Niewymagane	Przybliżone parametry komórki elementarnej, grupa punktowa Lauego	Wstępne parametry strukturalne

W procedurze dopasowywania profili pojedynczych linii PRO-FIT analiza dyfraktogramu ograniczona jest do małego zakresu kątów 2θ , a zatem jednej lub kilku blisko siebie leżących lub nakładających się linii dyfrakcyjnych. W procedurze tej należy ustalić liczbę linii dyfrakcyjnych w analizowanym zakresie kątowym, natomiast niewymagane są żadne parametry początkowe do analizy. W rezultacie wyznaczone parametry profilu składowych linii dyfrakcyjnych takie jak natężenie, położenie maksimum refleksu oraz kształt profilu linii dyfrakcyjnych są parametrami niezależnymi [35].

Procedura WPPF obejmuje analizę całego dyfraktogramu z możliwością udokładnienia parametrów komórki elementarnej. W procedurze tej należy podać przybliżone wartości parametrów komórki elementarnej, grupę punktową Lauego oraz warunki wygaszeń. Jedynym niezależnym parametrem są natężenia integralne linii dyfrakcyjnych, natomiast ich położenia są funkcją parametrów komórki elementarnej a parametry profili linii dyfrakcyjnych zależą od kąta dyfrakcji [35].

Metoda Pawley'a, a w konsekwencji procedura Toraya posiada duże znaczenie dla nauki o materiałach, dla których parametry komórki elementarnej, wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych są zasadniczą charakterystyką struktury materiałów [36-38]. Parametry profilu linii dyfrakcyjnych oraz wartości parametrów sieciowych ustalone przy pomocy procedur Toraya mogą, w złożonych przypadkach zostać użyte jako parametry początkowe w metodzie Rietvelda [15-19,29-33,35].

Metoda Rietvelda wykorzystując cały rentgenogram umożliwia udokładnienie parametrów struktury (parametry komórki elementarnej, położenia atomów, parametry izotropowe, tekstura) [39]. W metodzie Rietvelda nie ma parametrów niezależnych; natężenia integralne linii dyfrakcyjnych są funkcją parametrów strukturalnych, ich położenia, podobnie jak w metodzie analizy pełnego dyfraktogramu są funkcją parametrów komórki elementarnej a parametry profili linii dyfrakcyjnych zależą od kąta dyfrakcji. Do rozpoczęcia analizy metodą Rietvelda wymagana jest przybliżona znajomość parametrów komórki elementarnej oraz położenia atomów w komórce elementarnej, które w tej metodzie są udokładniane.

Metody Toraya i Rietvelda wykorzystują metodę najmniejszych kwadratów do porównania dyfraktogramu teoretycznego z dyfraktogramem eksperymentalnym. Porównanie wykonuje się aż do otrzymania najlepszego dopasowania dyfraktogramów tzn. uzyskania najmniejszej różnicy pomiędzy porównywanymi dyfraktogramami [34,39].

Korzystając z metody Rietvelda możliwe jest wyznaczenie i udokładnienie struktury krystalicznej, w której zawierają się takie elementy jak: parametry komórki elementarnej, położenia atomów w komórce elementarnej. Stosując metodę Rietvelda można uzyskać informację o parametrze obsadzeń (POP) i stopniu stekstutowania. Możliwe jest również wyznaczenie ilościowego udziału faz w badanym materiale oraz wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych dla tych faz.

Ze względu na uzupełniające się zalety wynikające metod Toraya i Rietvelda w pracy zdecydowano się na ich łączne zastosowanie, w celu opracowania procedury rentgenowskiej analizy strukturalnej materiałów wielofazowych z fazami o rozmiarze krystalitów w skali mikro i nanometrycznej.

3. Metoda Toraya

Pierwsze doniesienia o analizie nakładających się linii dyfrakcyjnych pochodzą z 1963, kiedy to Kennicott [40] opracował program do rozdzielania nakładających się refleksów przy użyciu metody najmniejszych kwadratów. W międzyczasie tj. w roku 1973, Mortier i Constenoble zaproponowali jedną z pierwszych metod rozkładu nakładających się refleksów w wąskim zakresie kąta 2θ w oparciu o funkcję Fouriera [41]. W tym samym roku Taupin [42] przedstawił procedurę analizy indywidualnych profili linii dyfrakcyjnych przy użyciu metody najmniejszych kwadratów, którą następnie rozwinął Parrish wraz ze współpracownikami [43]. Obie techniki dopasowywania nie wymagały znajomości struktury krystalicznej badanego materiału, a użyta w badaniach Parrish'a funkcja profilu linii była splotem pojedynczej funkcji Lorentza, reprezentującą efekty od próbki i sumy siedmiu funkcji Lorentza od wstępnie wyznaczonego profilu aparaturowego. W połowie lat 70 do opisu profilu linii dyfrakcyjnej Sonneveld i Visser użyli pojedynczej, zmodyfikowanej funkcji Lorentza [44]. W 1981 Powley zaproponował metodę dopasowywania całego dyfraktogramu proszkowego bez odniesienia się do szczegółowego modelu strukturalnego, modyfikując metodę Rietvelda poprzez usunięcie procedury obliczania natężeń na podstawie założonego modelu struktury [45]. Opracowaną przez siebie procedurę Powley przetestował i wykazał jej dużą użyteczność na proszkowej próbce C_6H_{10} .

Metoda Pawley'a została rozszerzona przez Toraya do analizy dyfraktogramów proszkowych otrzymanych z użyciem promieniowania rentgenowskiego [34]. Opracowane przez siebie procedury, Toraya przetestował na proszkowych próbkach $\alpha-Al_2O_3$, $\alpha-SiO_2$, $CaCO_3$ i ZrO_2 w celu zanalizowania zależności kątowej parametrów profili poszczególnych refleksów. Toraya ustalił kątową zależność parametrów profili poprzez zastosowanie techniki dopasowania profili pojedynczych linii dla preparatów testowych. Następnie opracował procedurę dopasowywania całych dyfraktogramów wykorzystując wyniki uzyskane podczas dopasowywania pojedynczych linii dyfrakcyjnych. Przeprowadzone badania na próbkach testowych pokazały również, że poprawka na przesunięcie maksimów natężeń refleksów ma duży wpływ na wynik dopasowania całego dyfraktogramu i dokładność wyznaczonych parametrów.

3.1. Funkcja opisująca profile linii dyfrakcyjnych

W metodzie Toraya dla obu procedur do opisu profilu refleksu stosowana jest funkcja Pearsona VII [46]. Jest ona uogólnioną funkcją Lorentza, której matematyczna postać wyrażona jest zależnością:

$$P(2\theta) = \frac{Q}{W_T} \left[1 + \left(\frac{1+A}{A} \right)^2 \left(2^{1/R_L} - 1 \right) \left(\frac{2\theta - T}{W} \right)^2 \right]^{-R_L} \quad \text{dla } 2\theta \leq T \quad (1)$$

$$P(2\theta) = \frac{Q}{W_T} \left[1 + (1+A)^2 \left(2^{1/R_H} - 1 \right) \left(\frac{2\theta - T}{W} \right)^2 \right]^{-R_H} \quad \text{dla } 2\theta > T \quad (2)$$

$$Q = \frac{2(1+A)}{\pi^{1/2}} \left[A \frac{\Gamma\left(R_L - \frac{1}{2}\right)}{\sqrt{2^{1-R_L} - 1}\Gamma(R_L)} + \frac{\Gamma\left(R_H - \frac{1}{2}\right)}{\sqrt{2^{1-R_L} - 1}\Gamma(R_H)} \right]^{-1} \quad (3)$$

gdzie:

$\Gamma(R)$ – funkcją gamma,

T – położenie maksimum refleksu,

W_T – szerokość połówkową refleksu,

A – parametr asymetrii profilu refleksu,

R_L – szybkość spadku natężenia refleksu dla $2\theta \leq T$,

R_H – szybkość spadku natężenia refleksu dla $2\theta > T$.

Szerokość połówkowa refleksu $W_T = FWHM$ (rys. 4) dzielona jest na dwie części:

$$W_T = w_L + w_H \quad (4)$$

$$w_L = \frac{W_T A}{1+A} \quad \text{dla } 2\theta \leq T \quad (5)$$

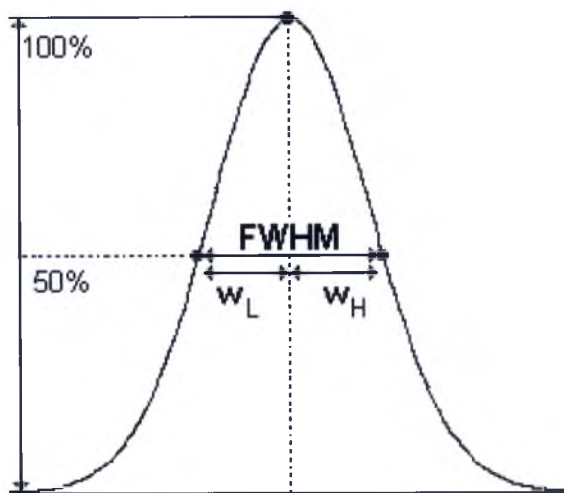
$$w_H = \frac{W_T}{1+A} \quad \text{dla } 2\theta > T \quad (6)$$

Asymetria refleksu A (Rys. 4.) opisana jest prostą zależnością:

$$A = \frac{w_L}{w_H} \quad (7)$$

Empiryczne powiązania pomiędzy stosunkami $\frac{R_L}{R_H}$ i $A = \frac{W_L}{W_H}$ dla konwencjonalnej rentgenowskiej dyfraktometrii są dane jako:

$$\frac{R_L}{R_H} = 1,0 - 0,101(A - 1) - 0,436\left(\frac{1}{A - 1}\right) \quad (8)$$



Rys. 4. Graficzna interpretacja szerokości połówkowej $W_T = FWHM$ i parametru asymetrii A

Asymetria w kształcie profilu ($R_L \neq R_H$) zmienia się i jest powiązana ze wzrostem szerokości linii dyfrakcyjnej wraz z kątem 2θ .

3.2. Metoda dopasowywania profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych (procedura PRO-FIT)

W metodzie dopasowywania profili pojedynczych linii procedurą PRO-FIT analiza dyfraktogramu ograniczona jest do stosunkowo małego zakresu kątów 2θ . Odnosi się zatem do jednej lub kilku blisko siebie leżących lub nakładających się linii dyfrakcyjnych, które mogą należeć do jednej lub kilku faz. Poza prawidłowo ustaloną liczbą linii dyfrakcyjnych w analizowanym zakresie kątowym do analizy niewymagane są żadne parametry początkowe. W rezultacie parametry profili linii dyfrakcyjnych takie jak położenie maksimum, natężenie oraz kształt są parametrami wyznaczanymi w trakcie analizy.

3.2.1. Funkcja natężenia i położenia linii dyfrakcyjnych

Wartość natężenia teoretycznego y_{ti} w i -tym punkcie obliczana jest z zależności:

$$y_{ti} = B + \sum_j \sum_k I_{jk} P(2\theta_i)_{jk} \quad (9)$$

gdzie:

B – dopasowywany poziom tła,

I_{jk} – natężenie integralne k -tego składnika dubletu promieniowania charakterystycznego ($K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$) dla j -tego refleksu, przy czym:

$$I_{j1} = \frac{I_j}{1 + K} \quad (10a)$$

$$I_{j2} = \frac{I_j K}{1 + K} \quad (10b)$$

gdzie:

K – dopasowywany parametr będący stosunkiem natężeń składowych $K_{\alpha 2}$ do $K_{\alpha 1}$ dubletu promieniowania charakterystycznego,

I_j – natężenie integralne refleksu od składowych:

$$I_{j1} = I_{j1} + I_{j2} \quad (11)$$

Procedura dopasowuje jedynie położenie maksimum składowej $K_{\alpha 1}$ profilu natężenia, natomiast położenie maksimum składowej $K_{\alpha 2}$ obliczane jest z zależności:

$$T_{j2} = 2 \sin^{-1} \left[\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \sin \left(\frac{T_{j1}}{2} \right) \right] + e \quad (12)$$

gdzie:

λ_1 i λ_2 – długości fal składowych $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego

e – dopasowywany parametr na korektę rozdzielienia składowych refleksu od dubletu $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$.

W programie PRO-FIT dla korekty przesunięcia linii dyfrakcyjnej użyto funkcji wielomianowej.

Podczas dopasowywania profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych ustalane są wartości następujących parametrów:

B – parametr opisujący tło,

K – parametr charakteryzujący stosunek natężenia długości fali $K_{\alpha 2}$ do $K_{\alpha 1}$,

e – parametr korygujący rozdzielanie linii dyfrakcyjnej dla promieniowania $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$,

I – natężenie integralne linii dyfrakcyjnej,

T – pozycja maksimum linii dyfrakcyjnej,

W_T – szerokość połówkowa ($FWHM$),

A – parametr asymetrii,

R_L, R_H – parametry charakteryzujące szybkość spadku natężenia przy kątach $2\theta < T$ bądź $2\theta > T$.

Otrzymane podczas analizy wartości parametrów B, W_T, A, R_L i R_H można wykreślić w funkcji kąta 2θ w celu obserwacji poprawności otrzymanych wyników [34,37].

Zastosowana w programie PRO-FIT grafika umożliwia wizualizację otrzymanych wyników, co jest pomocne przy poszukiwaniu optymalnej strategii dopasowywania krzywej natężenia teoretycznego do danych eksperymentalnych poprzez obserwację krzywej różnicowej. Najczęściej proces dopasowywania zaczyna się od najintensywniejszych linii dyfrakcyjnych. Kolejność udokładnianych parametrów zazwyczaj trzeba ustalić indywidualnie w kilku próbach w różnych zakresach dla każdej linii z analizowanego zakresu. Początkową strategię dopasowywania można zastosować do kolejnych parametrów zmienianych ($B, I, T, W_T, A, R_L, R_H$) wymienionych w programie. Parametry K i e powinny być dopasowywane jako ostatnie.

W celu uzyskania najlepszego dopasowania analizowanego fragmentu, należy dobrać odpowiednią kolejność dopasowywania poszczególnych parametrów i poszczególnych linii dyfrakcyjnych poprzez analizę przebiegu krzywej różnicowej.

Reasumując, w procedurze dopasowywania pojedynczych linii dyfrakcyjnych do analizy niewymagane są żadne parametry początkowe. Należy znać jedynie prawidłowo ustaloną liczbą linii dyfrakcyjnych w analizowanym zakresie kątowym. W wyniku poprawnie przeprowadzonego dopasowywania procedurą PRO-FIT istnieje możliwość wyznaczenia położenia maksimum, natężenie oraz jego szerokość połówkową. Możliwe jest również wyznaczenie pozostałych parametrów kształtu profilu linii dyfrakcyjnej między innymi: asymetrii czy spadku natężenia przy kątach $2\theta < T$ bądź $2\theta > T$.

3.2.2. Metoda dopasowywania całego dyfraktogramu (procedura WPPF)

Procedura dopasowywania całego dyfraktogramu obejmuje analizę danych rentgenowskich w możliwie jak najszerszym zakresie kątowym z możliwością udokładnienia parametrów komórki elementarnej. Jako dane wejściowe należy podać przybliżone wartości parametrów komórki elementarnej, grupę punktową Lauego oraz warunki wygaszeń dla każdej z faz. W procedurze WPPF parametrami niezależnymi od żadnych atrybutów strukturalnych są natężenia integralne linii dyfrakcyjnych. Natomiast ich położenia są funkcją parametrów komórki elementarnej, a parametry profili linii dyfrakcyjnych zmieniają się wraz ze wzrostem kąta dyfrakcji [35].

W procedurze opisującej cały dyfraktogram istnieje możliwość zmian następujących parametrów linii dyfrakcyjnych [34]:

b_1, b_2, b_3 – parametry opisujące tło,

k – parametr charakteryzujący stosunek $K_{\alpha 2}$ do $K_{\alpha 1}$,

e – parametr korygujący rozdzielenie refleksu $K_{\alpha 1}$ od $K_{\alpha 2}$,

i – natężenie integralne,

t_1, t_2, t_3 – parametry charakteryzujące pozycję maksimum refleksu,

w_{T1}, w_{T2}, w_{T3} – parametry charakteryzujące szerokość połówkową refleksu ($FWHM$),

a_1, a_2, a_3 – parametry asymetrii,

r_{L1}, r_{L2}, r_{L3} – parametry charakteryzujące szybkość spadku natężenia przy kątach mniejszych od T (pozycja maksimum refleksu),

r_{H1}, r_{H2}, r_{H3} – parametry charakteryzujące szybkość spadku natężenia przy kątach większych od pozycji maksimum refleksu (T).

Procedura ta może być zastosowana zarówno dla materiału jednofazowego jak i wielofazowego.

3.2.3. Zależność kątowa parametrów profilu linii dyfrakcyjnych

Parametry profilu linii dyfrakcyjnych takie jak W , A oraz R są zależne od kąta 2θ . Wynika to ze zmiany kształtu profilu refleksu wraz ze wzrostem kąta dyfrakcji. Szerokość połówkowa linii dyfrakcyjnej [47] opisana jest zależnością:

$$W_T = FWHM = \sqrt{w_{T1} + w_{T2} \cdot \tan \theta + w_{T3} \cdot \tan^2 \theta} \quad (13)$$

gdzie:

w_{T1}, w_{T2}, w_{T3} – dopasowywane parametry szerokości połówkowej ($FWHM$).

Analiza profili linii dyfrakcyjnych pokazuje ich asymetrię i zależność od kąta 2θ [48]. Asymetria profilu ($R_L \neq R_H$) zmienia się ze wzrostem 2θ i jej zmiana jest powiązana ze zmianą szerokości linii dyfrakcyjnej. W metodzie WPPF parametr asymetrii A zależny od kąta 2θ ma postać:

$$A = a_1 + a_2 \left(\sqrt{2} - \frac{1}{\sin \theta} \right) + a_3 \left(2 - \frac{1}{\sin^2 \theta} \right) \quad (14)$$

a_1, a_2, a_3 – dopasowywane parametry asymetrii.

W procedurze analizy pełnego dyfraktogramu parametry szybkości spadku profili po obydwu stronach maksimum linii dyfrakcyjnej R_L i R_H mają postać:

$$R_L = r_{L1} + r_{L2} \sin \theta + \frac{r_{L3}}{\sin \theta} \quad (15)$$

$$R_H = r_{H1} + r_{H2} \sin \theta + \frac{r_{H3}}{\sin \theta} \quad (16)$$

gdzie:

$r_{L1}, r_{L2}, r_{L3}, r_{H1}, r_{H2}, r_{H3}$ – dopasowywane parametry szybkości spadku natężenia w stronę mniejszych (L) i większych (H) kątów 2θ .

3.2.4. Położenie linii dyfrakcyjnej

Położenie linii dyfrakcyjnej $2\theta_j$ jest funkcją parametrów sieciowych. Dla płaszczyzny (hkl) jest dana jako:

$$2\theta_j = 2 \sin^{-1} \left(\frac{\lambda d^*}{2} \right) \quad (17)$$

$$d^* = \sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*c^* \cos \alpha^* + 2lhc^*a^* \cos \beta^* + 2hka^*b^* \cos \gamma^*} \quad (18)$$

gdzie:

λ - długość fali,

$a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ - stałe w sieci odwrotnej.

W metodzie WPPF przesunięcie linii dyfrakcyjnej spowodowane przez położenie kąta zerowego i błędy systematyczne mogą być poprawione przez:

$$\Delta 2\theta_j = t_1 + t_2 \tan \theta_j + t_3 \tan^3 \theta_j \quad (19)$$

gdzie:

t_1, t_2, t_3 – dopasowywane parametry położenia maksimum linii dyfrakcyjnej.

Dzięki procedurze analizy całego dyfraktogramu (program WPPF) możliwa jest analiza mieszanin wieloskładnikowych dla próbek proszkowych. Jeśli próbka zawiera wewnętrzny, znany wzorzec (standardowy materiał), przesunięcia linii dyfrakcyjnych mogą być skorygowane automatycznie a parametry sieciowe materiału wzorcowego są ustalane [49].

Wszystkie parametry są optymalizowane poprzez dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów y_n do y_i i wyprowadzone w ostatnim cyklu najmniejszych kwadratów [35].

Program komputerowy do procedury analizy pełnego dyfraktogramu (WPPF) umożliwia wizualizację dopasowywania założonego modelu teoretycznego do danych eksperymentalnych. Wizualizacja pomaga przy poszukiwaniu optymalnej strategii dopasowywania dzięki obserwacji krzywej różnicowej pomiędzy modelem teoretycznym a danymi eksperymentalnymi. Procedura WPPF może być pomocna przy weryfikacji składu fazowego materiału polikrystalicznego; krzywa różnicowa może ujawnić obecność niezidentyfikowanych linii dyfrakcyjnych. Kolejność ustalanych parametrów zazwyczaj trzeba ustalić indywidualnie w kilku próbach dla każdej badanej próbki. Jako początkową strategię dopasowywania można zastosować kolejne zmiany opisane w programie ($B, I, T, W_T, A, R_L, R_H$). Następnie w celu uzyskania jak najlepszego dopasowania natężenia teoretycznego do eksperymentalnego zazwyczaj należy zacząć od fazy dla której linie dyfrakcyjne są najintensywniejsze. Należy pamiętać, że wartości parametrów k i e powinny być ustalane na końcu procedury dopasowywania.

Reasumując, w procedurze dopasowywania całego dyfraktogramu jako dane wejściowe należy podać przybliżone wartości parametrów komórki elementarnej, grupę punktową Lauego oraz warunki wygaszeń dla każdej z faz. W wyniku przeprowadzonej analizy procedurą WPPF istnieje możliwość udokładnienia parametrów sieciowych oraz wyznaczenia natężenia (i) i szerokości połówkowej (w_{T1}, w_{T2}, w_{T3}) refleksów. Możliwe jest również wyznaczenie pozostałych parametrów kształtu profilu linii dyfrakcyjnej między innymi: asymetrii (a_1, a_2, a_3) oraz spadku natężenia ($r_{L1}, r_{L2}, r_{L3}, r_{H1}, r_{H2}, r_{H3}$).

4. Metoda Rietvelda

W 1967 Hugo Rietveld na zjeździe Międzynarodowej Unii Krystalograficznej (IUCr) w Moskwie zaprezentował [50] i dwa lata później opublikował [39] założenia nowej metody. Początkowo metoda ta była głównie przeznaczona do analizy neutronogramów i do 1977 roku łącznie udokładniono 172 struktury tą metodą [51-53]. W 1977 metoda Rietvelda została rozszerzona i zaadaptowana na potrzeby rentgenografii strukturalnej [54].

Metoda Rietvelda była wielokrotnie rozszerzana i aktualizowana oraz stała się podstawą wielu technik analizy materiałów. Obecnie można odnotować wiele modyfikacji programowych pierwotnej metody Rietvelda, a do najważniejszych odmian zaliczyć można programy DBWS [55], Rietan [56] GSAS [57], FullProf [58].

Główną zasadą metody Rietvelda jest, aby w oparciu o otrzymane dyfraktogramy badanych materiałów wyznaczać lub udokładniać ich strukturę krystaliczną. W tym zakresie zawierają się takie elementy jak: parametry komórki elementarnej ($a_0, b_0, c_0, \alpha, \beta, \gamma$), położenia atomów w komórce elementarnej (x, y, z). Stosując metodę Rietvelda można uzyskać informację o stopniu stekstrowania, parametrach obsadzeń (*POP*) jak również określić ilościowy udział faz wchodzących w skład badanego materiału. Wykorzystując wyznaczone wartości szerokości połówkowej (U, V, W) możliwe jest określenie wielkości kryształitów (D) i zniekształceń sieciowych ($\Delta a/a$).

Metoda Rietvelda wymaga rejestracji dyfraktogramów w możliwie jak najszerszym zakresie kąta 2θ . Dane strukturalne (parametry komórki elementarnej, położenia atomów, parametry cieplne, tekstura) otrzymuje się metodą najmniejszych kwadratów, porównując kolejno punkt po punkcie dyfraktogram eksperymentalny z dyfraktogramem teoretycznym. Po kolejnych zmianach parametrów w procesie dopasowania dyfraktogramów następuje udokładnienie modelu struktury. Przyjmuje się, że wartości dopasowywanych parametrów są optymalnymi parametrami struktury materiałów.

4.1. Funkcje profilu linii dyfrakcyjnych

Natężenie teoretyczne y_{ti} w i -tym punkcie dyfraktogramu oblicza się na podstawie założonego modelu struktury przez sumowanie składowych udziałów natężeń poszczególnych refleksów w sąsiedztwie położenia Bragga, z uwzględnieniem tła korzystając ze wzoru [39]:

$$y_{ti} = S \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 m_{hkl} G(\Delta\theta_{i,hkl}) PA + y_i \quad (20)$$

gdzie:

S – czynnik skali,

L – czynnik Lorentza polaryzacyjny,

F – czynnik struktury,

P – poprawka na obecność uprzywilejowanej orientacji krystalitów w próbce,

$G(\Delta\theta)$ – funkcja opisująca kształt linii dyfrakcyjnej o położeniu maksimum w punkcie

$$2\theta_{hkl}, (G(\Delta\theta) = G(2\theta_i - 2\theta_{hkl})),$$

A – czynnik absorpcji,

y_i – natężenie tła w i -tym punkcie jako: $\sum_{n=1}^5 B_n (2\theta_i)^n$

Do opisu profilu linii dyfrakcyjnej stosuje się następujące funkcje analityczne:

- funkcja Gaussa (G);

$$G = \frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp\left(-\frac{C_0 \Delta\theta_{ik}^2}{H_k^2}\right) \quad (21)$$

- funkcja Lorentza (L);

$$L = \frac{C_1^{1/2}}{H_k \pi} \left[1 + \frac{C_1 \Delta\theta_{ik}^2}{H_k^2}\right] \quad (22)$$

- zmodyfikowana funkcja Lorentza;

$$L1 = \frac{C_2^{1/2}}{H_k \pi} \left[1 + \frac{C_2 \Delta\theta_{ik}^2}{H_k^2}\right]^{-2} \quad (23)$$

$$L2 = \frac{C_3^{1/2}}{2H_k} \left[1 + \frac{C_3 \Delta\theta_{ik}^2}{H_k^2}\right]^{-3/2} \quad (24)$$

- funkcja pseudo-Voigta (pV)

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (25)$$

$$\eta = NA + NB \cdot 2\theta \quad (25a)$$

- funkcja Pearsona VII

$$P_{VII} = \frac{C_4}{H_K} \left[1 + \frac{4 \left(2^{1/m} - 1 \right) \Delta \theta_{ik}^2}{H_K^2} \right] \quad (26)$$

$$m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2} \quad (26a)$$

- zmodyfikowana funkcja Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt (TCHZ)

$$TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (27)$$

$$\eta = 1,36603\rho - 0,47719\rho^2 + 0,1116\rho^3 \quad (27a)$$

$$\rho = \frac{\Gamma_L}{\Gamma} \quad (27b)$$

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + 2,69269 \Gamma_G^4 \Gamma_L + 2,42643 \Gamma_G^3 \Gamma_L^2 + 4,47163 \Gamma_G^2 \Gamma_L^3 + 0,07842 \Gamma_G \Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0,2} = H_K \quad (27c)$$

$$\Gamma_G = \sqrt{(U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta})} \quad (27d)$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (27e)$$

gdzie:

$$\Delta \theta_{ik} = 2\theta_i - 2\theta_k \text{ (} 2\theta_i \text{ – kąt bieżący, } 2\theta_k \text{ – kąt braggowski),}$$

$$C_0 = 4 \ln 2,$$

$$C_1 = 4,$$

$$C_2 = 4(2^{1/2} - 1),$$

$$C_3 = 4(2^{1/3} - 1),$$

$$C_4 = \frac{2\sqrt{[m(2^{1/m} - 1)]}}{\sqrt{[(m - 0,5)\pi]}},$$

m, η – parametry dopasowywane,

NA, NB, NC – parametry miksujące,

H_k - szerokość połówkowa refleksu k ($FWHM$).

We wzorze na natężenie teoretyczne $y_i(2\theta)$ w i -tym punkcie dyfraktogramu (20) zawarte są parametry struktury dopasowywane w procesie minimalizacji, parametry profilu linii dyfrakcyjnych oraz parametry aparaturowe. Parametry te można podzielić na: parametry strukturalne (parametry sieci, współrzędne atomowe, parametry temperaturowe), parametry profilu linii dyfrakcyjnej (parametry funkcji dopasowującej, parametry funkcji modelowanej szerokości połówkowej, asymetrii, współczynniki wielomianu opisującej tło), parametry aparaturowe (poprawka na punkt zerowy licznika, przemieszczenie próbki względem osi goniometru) oraz parametry informujące o próbce (uprzywilejowana orientacja) [39,59].

Podsumowując, metodą Rietvelda możliwe jest udokładnienie parametrów sieciowych (a_0, b_0, c_0), kątów między płaszczyznami (α, β, γ) położeń atomów w komórce elementarnej (x, y, z), parametrów obsadzeń (POP) czy stopnia stekstrowania. Wykorzystując wartości otrzymane w wyniku dopasowania możliwe jest również wyznaczenie ilościowego udziału faz w badanym materiale oraz wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych dla tych faz.

4.2. Ilościowa analiza fazowa metodą Rietvelda

Wykorzystanie metody dyfrakcyjnej do analizy ilościowej metodą dyfrakcji rentgenowskiej zaproponowali w latach czterdziestych ubiegłego wieku Klug i Alexander [60]. W oparciu o ich prace Chung [61-63], Fiala [64], Copeland i Bragg [65] zaproponowali kilka metod analizy ilościowej. Wadą wymienionych metod była konieczność porównania rejestrowanych natężeń wybranych refleksów dyfrakcyjnych z natężeniami analogicznych refleksów mierzonych na wzorcach, co znacznie ograniczało ich zastosowanie. Dopiero zastosowanie metody Rietvelda do analizy ilościowej wyeliminowało konieczność użycia wzorców, co wraz z rozwojem technik komputerowych otworzyło szerokie możliwości aplikacyjne dla ilościowej analizy fazowej [66]. Ilościowa analiza fazowa metodą Rietvelda z powodzeniem

wykorzystywana jest w przemyśle ceramicznym [67], chemicznym [68-70] oraz w metalurgii proszków [71-73].

Zastosowanie metody Rietvelda do ilościowej analizy fazowej dostarcza wielu korzyści w porównaniu z tradycyjnymi metodami, które wykorzystują niewielki zbiór natężeń refleksów dyfrakcyjnych. Podczas dopasowywania w metodzie Rietvelda uwzględniane są wszystkie refleksy na dyfraktogramie, bez względu na ich nakładanie się. Tło jest lepiej określone, ponieważ ciągła funkcja jest dopasowywana do całego dyfraktogramu. Stałe kalibracyjne są obliczane na podstawie prostych danych literaturowych (tj. wartości Z , M i V - zdefiniowane poniżej), a nie na drodze eksperymentów z zastosowaniem wzorców. Efekty uprzywilejowanej orientacji są zredukowane, ponieważ rozważane są wszystkie typy refleksów i w każdym przypadku odpowiednie parametry tekstury mogą być obliczone jako część analizy. Dzięki wymienionym, bezspornym zaletom analiza ilościowa metodą Rietvelda zyskała i nadal zyskuje na uniwersalności i dokładności [74].

R.J Hill i C.J. Howard zaproponowali prostą zależność pomiędzy czynnikami skali S_i uzyskanymi przy użyciu procedury Rietvelda a zawartością i -tej fazy wchodzącej w skład polikrystalicznej mieszaniny faz [75]:

$$W_i = \frac{S_i(Z \cdot M \cdot V)_i}{\sum_{i=1}^n S_i(Z \cdot M \cdot V)_i} \cdot 100\% \quad (36)$$

gdzie:

W_i – zawartość procentowa fazy i w mieszaninie faz (%wag.),

S – czynnik skali wyznaczony przy pomocy procedury Rietvelda,

Z – liczba cząsteczek w komórce elementarnej,

M – masa cząsteczkowa (w jednostkach masy atomowej),

V – objętość komórki elementarnej (w \AA^3).

Powyższe równanie nie uwzględnia własności absorpcyjnych składowych faz. G.W. Brindley pierwszy zwrócił uwagę na wpływ zdolności absorpcyjnych i wielkości cząstek składowych faz na natężenia ich linii dyfrakcyjnych [76]. Zależność czynnika absorpcji dla cząstek i -tej fazy zdefiniowany jest równaniem:

$$\tau_i = \frac{1}{A_i} \int_0^{A_i} \exp[-(\mu_i - \bar{\mu}) \cdot x] dA_i \quad (37)$$

gdzie:

A_i – objętość cząstki i ,

$\bar{\mu}$ – średni liniowy współczynnik absorpcji dla ciał stałych.

Wzór (36) powinien mieć postać rozszerzoną o współczynnik mikroabsorpcji [77]:

$$W_i = \frac{S_i(MVZ)_i}{\sum_i \left(\frac{S_i(MVZ)_i}{\tau_i} \right) \cdot \tau_i} \quad (38)$$

gdzie:

τ_i – czynnik absorpcji dla ziaren i -tej fazy (37).

Brindley obliczył wartość τ_i w funkcji $(\mu_i - \bar{\mu}) \cdot R$ gdzie R jest promieniem cząstek i -tej fazy. Taylor i Matulis analizowali zasadność stosowania poprawek Brindley’a na przykładzie spreparowanych mieszanin dwóch faz LiF i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, przy czym zawartość LiF zmieniała się od 7,5% do 95% wagowych. Fazy te różnią się wyraźnie własnościami absorpcyjnymi ($\mu/\rho = 19,8$ i $231,0 \text{ cm}^{-1}$ odpowiednio dla LiF i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Ziarna obu faz miały podobną wielkość $R \approx 5 \text{ }\mu\text{m}$. Autorzy uzyskali dobrą zgodność między zawartościami obliczonymi na podstawie naważek obu faz, a zawartościami uzyskanymi z analizy Rietvelda przy uwzględnieniu poprawki Brindley’a. Obliczone bez uwzględnienia poprawki Brindleya zawartości fazy LiF były zawyżone. Zawyżenie to wynosiło 93% przy 7,5% nominalnej wartości LiF i zmalało do 5,0% dla 90% zawartości LiF. Taylor i Matulis analizowali również wpływ zaniżenia i zawyżenia wartości R na obliczone zawartości LiF. Z przeprowadzonych analiz wynika, że przy niższych zawartościach LiF zaniżony i zawyżony wybór wartości R mają istotny wpływ na wynik analizy ilościowej. Z drugiej strony przy wysokiej zawartości LiF zaniżony wybór wartości parametru R ma mniejszy wpływ na wynik analizy ilościowej aniżeli wybór zawyżony [77]. Taylor i Matulis wykazali w swojej pracy zalety zastosowania poprawki Brindley’a podczas ilościowej analizy fazowej przy wykonywaniu procedury dopasowywania profilu całego dyfraktogramu metodą Rietvelda.

Jak wynika z przeglądu literaturowego poprawka na mikroabsorpcję wykorzystywana jest w kilku programach (SIROQUANT [78], QUADIF [79],

CemQUANT [80]) do liczenia udziału ilościowego w oparciu o analizę danych dyfrakcyjnych metodą Rietvelda. Poza tymi przypadkami, prace dotyczące analizy ilościowej opierają się na funkcji zaproponowanej przez Hilla i Howarda [3,81-82]. Wynika to w dużej mierze z trudności uwzględniania współczynnika na mikroabsorpcję ze względu na rozmiar ziarna i jego kształt. Opisany przez Brindley'a czynnik absorpcji dla ziaren i-tej fazy opiera się na założeniu, iż poszczególne ziarna mają kształt sferyczny ewentualnie walca. W materiałach mamy do czynienia zwykle z konglomeratami lub też z ziarnami o charakterze łupkowatych spieków zawierających kilka faz. Oczywiście istnieje możliwość przeprowadzenia procesu rozdrabniania poprzez np. mielenie, co zazwyczaj prowadzi do rozdrobnienia ziarna, ale może również prowadzić do przemian fazowych [31].

5. Wskaźniki jakości dopasowania w metodzie Toraya

i Rietvelda

Zastosowanie metody najmniejszych kwadratów wymaga utworzenia funkcji, która ma postać sumy ważonej kwadratów różnic między wartościami natężeń eksperymentalnych y_i i teoretycznych y_{ii} obliczonych na podstawie założonego modelu struktury [35]. Sumowania dokonuje się dla wszystkich punktów dyfraktogramu eksperymentalnego i teoretycznego.

Miarą dopasowania dyfraktogramów jest funkcja, która ma postać:

$$R(\alpha) = \sum_i^N w_i [y_i - y_{ii}(\alpha)]^2 \quad (28)$$

gdzie:

α – zbiór wszystkich szukanych parametrów (dopasowywanych w procesie iteracyjnym),

y_i – eksperymentalne wartości natężenia,

y_{ii} – teoretyczne wartości natężenia,

w_i - waga przypisana do i – tej obserwacji; zgodnie ze statystyką rozkładu Poisson'a:

$$w_i = \frac{1}{y_i} \quad (29)$$

N – liczba punktów pomiarowych.

W metodzie Toraya za miarę zgodności dopasowania natężenia teoretycznego do eksperymentalnego podobnie jak w metodzie Rietvelda stosuje się czynniki jakości dopasowania R_{wp} (wzór 30) i R_p (wzór 31) [83]:

- czynnik „ważony” R_{wp} , (R -weighted pattern),

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ii})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2} \right]^{1/2} \quad (30)$$

- czynnik R_p (R -pattern),

$$R_p = \frac{\sum_i (y_i - y_{ii})}{\sum_i (y_i)} \quad (31)$$

Oszacowane odchylenie standardowe dla p -tego parametru najmniejszych kwadratów σ_p jest obliczone z:

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{A_{pp}^{-1}}{N - M} \sum_i^N w_i [y_i - y_{ii}]^2} \quad (32)$$

gdzie:

A_{pp}^{-1} – element przekątnej macierzy odwrotnej,

M – liczba parametrów najmniejszych kwadratów.

Powyższe równania odnoszą się zarówno do metody Toraya jak również do metody Rietvelda. Ponadto w metodzie Rietvelda jest jeszcze możliwość użycia jednego z trzech parametrów: R_{exp} , S (*Goodness of fit*) i R_B .

- czynnik R_{exp} (*R-expected*).

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P_d}{\sum_i w_i y_i} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (33)$$

gdzie:

N – liczba punktów pomiarowych,

P_d – liczba dopasowanych parametrów.

Ważnym parametrem jakości dopasowania jest tzw. współczynnik dopasowania S (*Goodness of fit*), obliczany jako stosunek R_{wp}/R_{exp} :

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ii})^2}{N - P_d}} \quad (34)$$

Czynnik Bragga R_B jest wskaźnikiem jakości dopasowania parametrów strukturalnych:

$$R_B = \frac{\sum_i (y_i - y_{ii})}{\sum_k y_i} \quad (35)$$

gdzie:

\sum_i - sumowanie odbywa się po wszystkich punktach pomiarowych i,

\sum_k - sumowanie odbywa się po wszystkich refleksach,

6. Pomiar wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych

Szerokość linii dyfrakcyjnych jest wynikiem sumowania kilku efektów, gdzie do najważniejszych z nich należy wielkość krystalitów (D), zniekształcenia sieciowe $\left\langle \frac{\Delta a}{a} \right\rangle$ oraz poszerzenie aparaturowe. Pierwszy z nich jest utożsamiany z obszarami koherentnie rozpraszającymi promieniowanie. W niektórych przypadkach wielkość krystalitów otrzymana przy pomocy metod dyfrakcyjnych może być mniejsza od rozmiaru ziarna otrzymanego metodami mikroskopowymi [84]. Drugi efekt zawiera defekty powodujące naprężenia sieci krystalicznej, czyli względnego przesunięcia atomów w obrębie tej samej domeny. Rozróżniamy kilka metod analizy wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych przy czym do najbardziej znanych zaliczyć można dwie: metodę Williamsona-Halla [85] oraz analizę dyfraktogramów transformatą Fouriera (metoda Warrena-Averbacha [60]).

Interesującą procedurę wyznaczania średniej wielkości krystalitów wraz z ich rozkładem (*GSD – Grain Size Distribution*) dla materiałów pozbawionych zniekształceń sieciowych jest metoda $FW\frac{1}{5}/\frac{4}{5}M$, wyprowadzona i szczegółowo opisana przez Pielaszka [86]. Przy założeniu wykładniczo-potęgowego rozkładu wielkości krystalitów Pielaszek wyprowadził przybliżone wzory łączące parametry tego rozkładu (średnia wielkość krystalitów i dyspersja) z szerokościami linii dyfrakcyjnych mierzonymi w $\frac{1}{5}$ i $\frac{4}{5}$ wysokości (oznaczanymi odpowiednio jako $FW\frac{1}{5}M$ i $FW\frac{4}{5}M$). W przedstawionej metodzie należy posługiwać się dyfraktogramami w jednostkach wektora rozpraszania q :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (39)$$

gdzie:

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego,

θ_{hkl} – kąt odbicia.

Ze względu na prostotę, najczęściej stosowaną metodą analizy wielkości krystalitów oraz naprężeń II-go rodzaju jest metoda Williamsona-Halla. Metoda Williamsona-Halla posługuje się szerokościami połówkowymi (*FWHM*) i pozwala na oszacowanie średniej wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych. W przypadku występowania

anizotropii kształtu krystalitu należy określić kierunek, wzdłuż którego wartość ta jest uśredniana.

Podstawą oszacowania wielkości krystalitów na podstawie pomiaru szerokości linii dyfrakcyjnej jest wzór Scherrera:

$$\beta = \frac{K_S \lambda}{D_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (40)$$

gdzie:

β – szerokość połówkowa refleksu związana z wielkością krystalitów,

K_S – stała Scherrera ≈ 1 (zależna od kształtu krystalitu),

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego [Å],

D_{hkl} – średni wymiar krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (hkl) [Å],

Na szerokość połówkową refleksu dyfrakcyjnego oprócz wielkości krystalitów wpływają również zniekształcenia sieciowe drugiego rodzaju oraz czynniki aparaturowe [87]. Udział czynników aparaturowych eliminuje się stosując próbkę wzorcową, której refleksy nie wykazują poszerzenia fizycznego, tj. poszerzenia związanego z wielkością krystalitów i zniekształceniami sieciowymi np. LaB₆. Sześcioborek lantanu jest wzorcem (SRM 660a) profilu linii dyfrakcyjnej certyfikowanym przez NIST (*National Institute of Standards Technology*).

Gdy w badanej próbce nie występują zniekształcenia sieciowe drugiego rodzaju, szerokość połówkowa refleksu (FWHM) jest równa szerokości β_k związanej z wpływem wielkości krystalitów. Wartość tej szerokości wstawiona do wzoru Scherrera (40) pozwala na określenie wielkości krystalitów. Jeżeli jednak szerokość połówkowa związana jest z wpływem wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych, istnieje konieczność wydzielenia z niej składowej β_z , zależnej od wielkości zniekształceń, którą to wartość można obliczyć ze wzoru:

$$\left\langle \frac{\Delta a}{a} \right\rangle = \frac{\beta_z}{4 \tan \theta} \quad (41)$$

gdzie:

$\left\langle \frac{\Delta a}{a} \right\rangle$ – zniekształcenia sieciowe drugiego rodzaju,

β_z – szerokość refleksu związana z wpływem zniekształceń sieciowych.

Podstawowym założeniem metody Williamsona–Halla jest to, iż szerokość fizyczna β (*FWHM*) refleksów dyfrakcyjnych jest sumą składowych związanych z wielkością krystalitów β_k i zniekształceniami sieciowymi β_z .

$$\beta = \beta_k + \beta_z \quad (42)$$

Po wstawieniu za D wartości ze wzoru Scherrera (40), a za β_z wyliczoną z wzoru wartość (41) otrzymujemy równanie prostej w układzie współrzędnych $\beta \cos \theta / K_s \lambda = f(\sin \theta)$.

$$\frac{\beta \cos \theta}{K_s \lambda} = \frac{1}{D} + \left\langle \frac{\Delta a}{a} \right\rangle \cdot \frac{4}{K_s \lambda} \sin \theta \quad (43)$$

Aby wyznaczyć wielkość krystalitów należy określić zależność $\frac{\beta \cos \theta}{K_s \lambda}$ od $\sin \theta$ dla kilku refleksów. Z wartości odciętej na osi $\frac{\beta \cos \theta}{K_s \lambda}$ otrzymujemy wartość odwrotności wielkości krystalitów, a z wartości kąta nachylenia prostej – średnią wartość zniekształceń sieciowych.

Wartość szerokości połówkowej w procedurze analizy profilu linii dyfrakcyjnych metodą Toraya otrzymujemy bezpośrednio w trakcie dopasowywania i jest ona obliczana z prostych zależności matematycznych (4-6).

W przypadku metody Rietvelda szerokość połówkowa wyznaczana jest z kilku parametrów profilu linii dyfrakcyjnej (U, V, W, CT, Z, X, Y). W zależności od zastosowanej funkcji profilu linii korelacja pomiędzy tymi parametrami określona jest odpowiednim równaniem [88,89]. Przykładowo, równanie 44 odpowiada funkcji Gaussa, Lorentza, Pearsona IIV i pseudo-Voigta.

$$H_K = FWHM = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + CT \cot^2 \theta} \quad (44)$$

W przypadku zmodyfikowanej funkcji Thompson – Cox – Hastings pseudo – Voigt (TCHZ) wyznaczenie wartości szerokości połówkowej odbywa się z dużo bardziej złożonej zależności (27c-d).

7. Wytwarzanie materiałów metodą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej

Próbki NiAl, FeAl, TiC oraz Cr_2O_3 stanowiące jednofazowy materiał testowy wykonano przy użyciu samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS (ang. *Self-propagating High-temperature Synthesis*). Syntezę tego typu zastosowano również do wykonania dwóch technicznych materiałów aplikacyjnych. Pierwszy z nich to kompozyt zawierający: NiAl, TiC, Al_2O_3 , natomiast w drugim przypadku zawierał on FeAl(Cr), FeO, Fe(Cr), Cr_7C_3 , Cr_3C_2 [8-19].

Synteza reakcyjna (ang. *reaction synthesis*) jest syntezą zaproponowaną przez Merzhanova i współpracowników pod koniec lat 60-tych XX wieku [90-92]. Synteza tego typu może być stosowana do otrzymywania ceramiek [93-94], faz międzymetalicznych [95-96] i ich kompozytów [97-101] w bardzo krótkich czasach wytwarzania i temperaturach roboczych dużo niższych aniżeli ich temperatury topnienia [102-106]. Otrzymywane metodą SHS kompozyty są wykorzystywane w elektronice [107] oraz przy wytworzeniu nadprzewodników wysokotemperaturowych czy też stopów z pamięcią kształtu [108]. Możliwe jest również zastosowanie otrzymanych techniką SHS materiałów do natryskiwania cieplnego powłok o wysokiej odporności na zużycie korozyjne w podwyższonych temperaturach [109-110].

Przy syntezie SHS wymagane jest mieszanie proszków o założonym stechiometrycznym składzie, zazwyczaj przy użyciu mieszadła turbulencyjnego lub młyna kulowego. Następnie otrzymane izostatycznie lub jednoosiowo prasówki umieszczamy w piecu próżniowym i poddajemy procesowi syntezy reakcyjnej [111], zapalając w jednym końcu poprzez ogrzany zwój oporowy rozpoczynając lokalną reakcję, która następnie przemieszcza się zamieniając reagenty w produkty. Ciepło, które wyzwala się podczas reakcji podgrzewa sąsiednią warstwę reagentów do temperatury zapłonu podtrzymując w ten sposób proces syntezy. Proces wytwarzania metodą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej jest wysoce egzotermiczny oraz bardzo szybki (do 250 mm/s). Maksymalna temperatura procesu sięgać może około 3000°C [112]. Zaletami zastosowania syntezy reakcyjnej jako procesu wytwarzania są: niska temperatura, krótki czas procesu, zastosowanie konwencjonalnego wyposażenia (niskie koszty), wytwarzanie czystych produktów (dzięki wyparowaniu nieczystości o niskich temperaturach topnienia) [113]. Wadą jest trudność kontroli przebiegu procesu SHS, oraz niepożądana porowatość [114].

8. Teza, cel i zadania pracy

Studia literaturowe i wstępne analizy własne z zakresu dyfrakcyjnych metod badań materiałów wielofazowych z fazami międzymetalicznymi i ceramicznymi o krystalitach w skali mikro i nanometrycznej, umożliwiły sformułowanie następującej tezy pracy:

W wyniku łącznego zastosowania metod Toraya i Rietvelda istnieje możliwość przeprowadzenia pełniejszej i dokładniejszej rentgenowskiej analizy strukturalnej materiałów wielofazowych zawierających fazy niestechiometryczne i nanometryczne.

Z powyższej tezy wynika cel pracy:

Celem pracy jest opracowanie procedury rentgenowskiej analizy strukturalnej materiałów wielofazowych zawierających fazy międzymetaliczne i ceramiczne, o wymiarach krystalitów w skali mikro i nanometrycznej z zastosowaniem metod Toraya i Rietvelda.

Dla potwierdzenia słuszności tezy i osiągnięcia celu pracy wytypowano następujące zadania pracy:

I. Zadania pracy – Część testowa

1. Dobór odpowiednich proszkowych materiałów testowych.
2. Analiza procedurą Toraya profilu linii dyfrakcyjnych i rozdział nakładających się linii.
3. Ustalenie optymalnych funkcji opisujących profile linii dyfrakcyjnych faz międzymetalicznych i ceramicznych o różnym stopniu dyspersji w metodzie Rietvelda.
4. Określenie wpływu wielkości krystalitów na jakość dopasowania dyfraktogramu teoretycznego do eksperymentalnego w metodzie Rietvelda.
5. Określenie dokładności ilościowej analizy faz o różnym stopniu dyspersji z zastosowaniem metody Rietvelda.
6. Zaproponowanie procedury analizy materiałów wielofazowych przy równoległym wykorzystaniu metod Toraya i Rietvelda.

II. Zadania pracy – Część aplikacyjna

1. Zastosowanie zaproponowanej procedury do proszkowych materiałów technicznych w celu określenia wpływu mielenia na: skład fazowy, wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych, stabilność mechaniczną faz, parametry sieciowe i morfologię proszkowych materiałów wielofazowych z niestechiometrycznymi fazami o rozmiarach krystalitów w skali nano i mikro.

9. Materiał badań

Do przeprowadzenia badań zastosowano materiały testowe w postaci jednofazowych próbek i wielofazowych mieszanin oraz materiały techniczne.

9.1. Materiały testowe

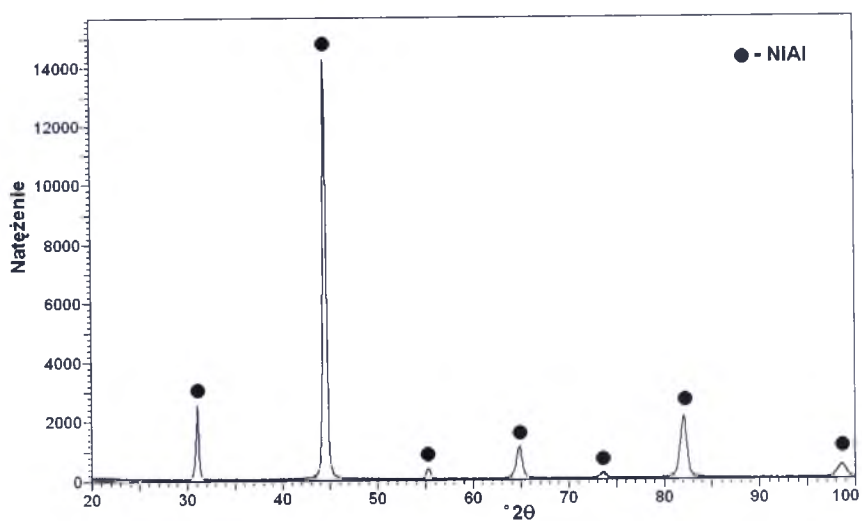
Materiały testowe podzielone zostały na dwie grupy. Pierwszą grupę stanowiły mikro i nanometryczne materiały jednofazowe z fazami międzymetalicznymi i ceramicznymi, a drugą – materiały wielofazowe otrzymane w wyniku zmieszania materiałów jednofazowych.

9.1.1. Materiały jednofazowe

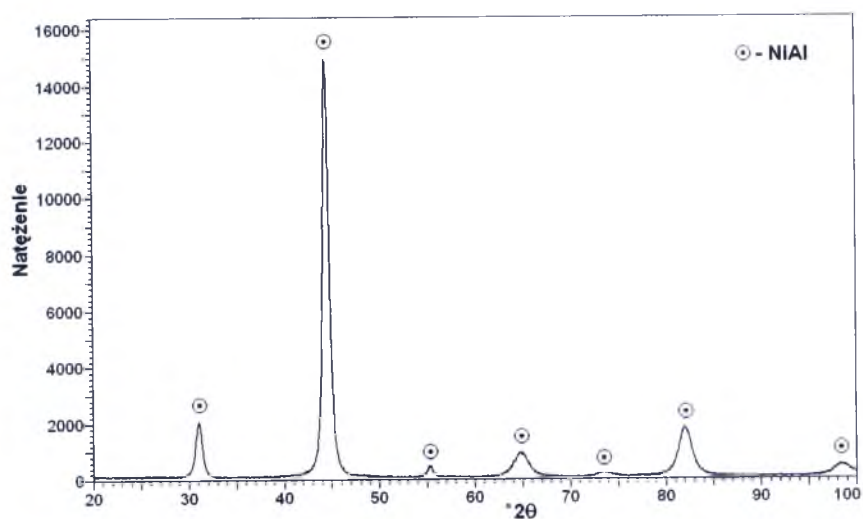
Jako jednofazowe materiały badań wykorzystano fazy międzymetaliczne i ceramiczne, z krystalitami w skali mikro i nanometrycznej. Fazy międzymetaliczne NiAl, FeAl oraz ceramiczne Cr₂O₃ i TiC otrzymano przy użyciu metody SHS. Dla uzyskania materiałów o wymiarach krystalitów w skali nanometrycznej proszki faz NiAl oraz FeAl poddano procesowi mielenia w młynie planetarnym Fritsch Pulverisette P5. Zastosowano stalowe kule i pojemniki. Prędkość obrotowa wynosiła 250 obr/min., masa wsadu 10 g, a stosunek masy kul do masy proszku 5:1. Do badań wykorzystano komercyjny korund o wysokiej czystości (99,99%) firmy Albemarle Corporation.

W wyniku przeprowadzonych pomiarów na dyfraktometrze Philips X'Pert wykonano dyfraktogramy przedstawiające zależność natężenia promieniowania rentgenowskiego w funkcji kąta 2θ .

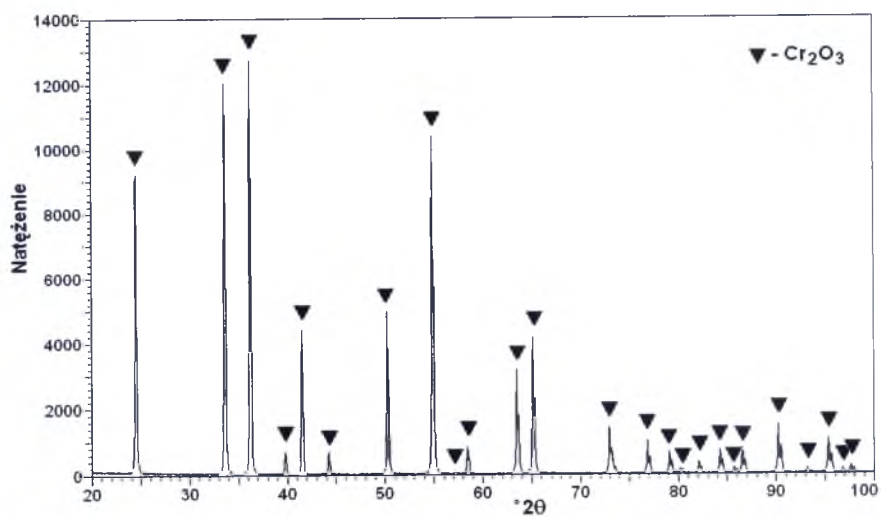
Klasyczna analiza fazowa badanych materiałów wykazała, iż analizowane proszki to jednofazowe próbki zawierające: NiAl (ICDD PDF 20-0019) (rys. 5-6), Cr₂O₃ (ICDD PDF 38-1479) (rys. 7), FeAl (ICDD PDF 33-0020) (rys. 8-9), TiC (ICDD PDF 32-1383) (rys. 10) i Al₂O₃ (ICDD PDF 10-0173) (rys. 11).



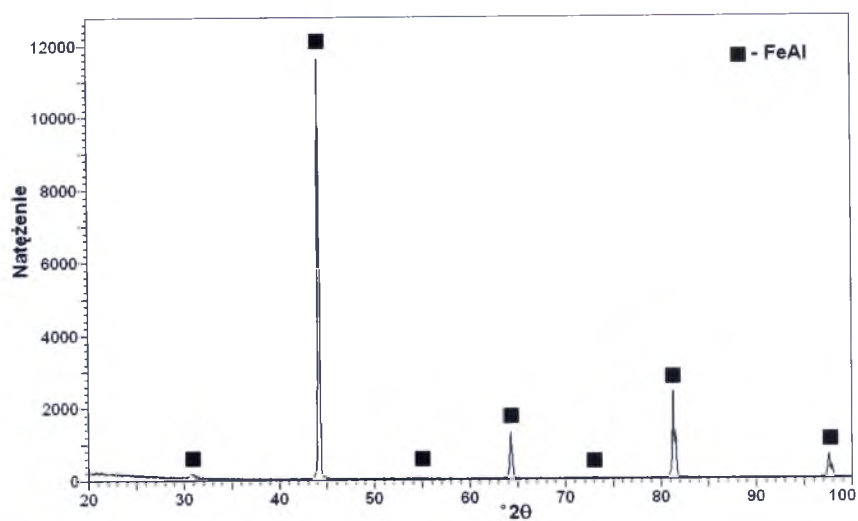
Rys. 5. Dyfraktogram mikrokrystalicznego proszku NiAl



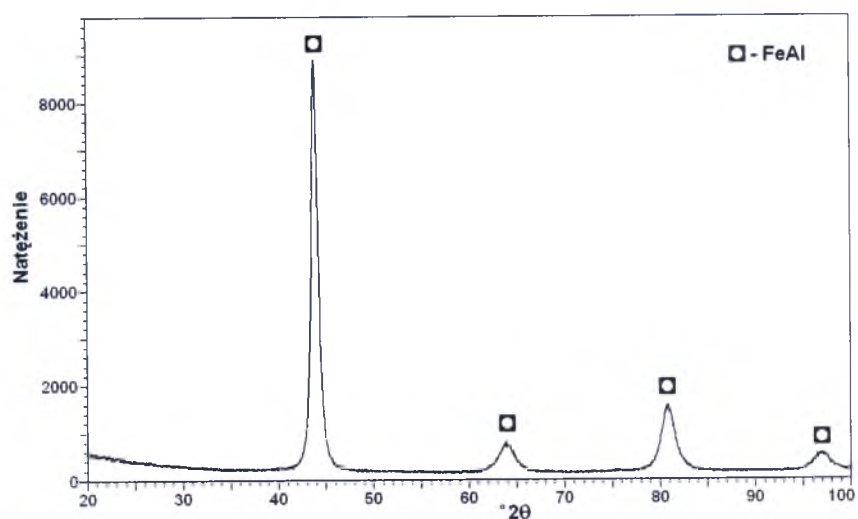
Rys. 6. Dyfraktogram nanokrystalicznego proszku NiAl



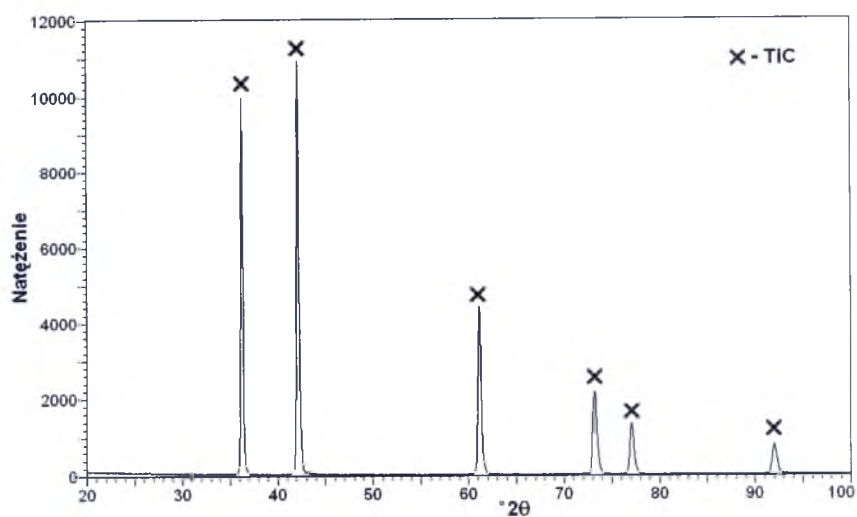
Rys. 7. Dyfraktogram mikrokrystalicznego proszku Cr₂O₃



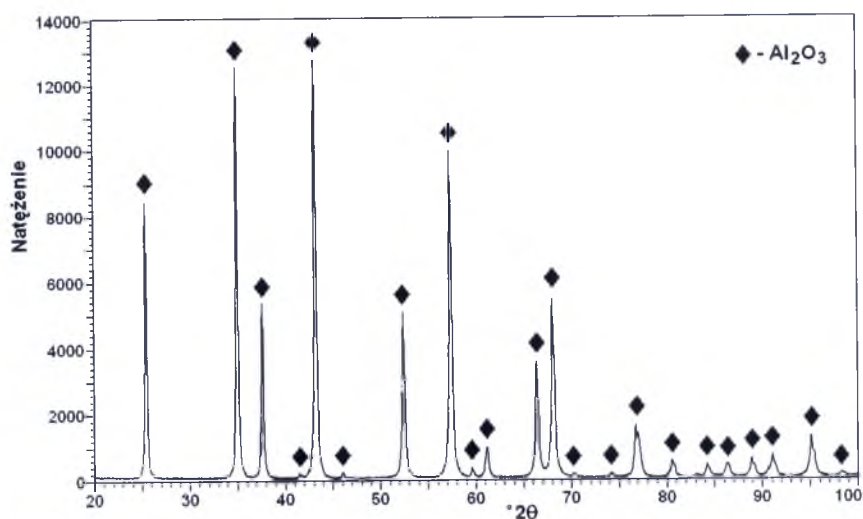
Rys. 8. Dyfraktogram mikrokrystalicznego proszku FeAl



Rys. 9. Dyfraktogram nanokrystalicznego proszku FeAl

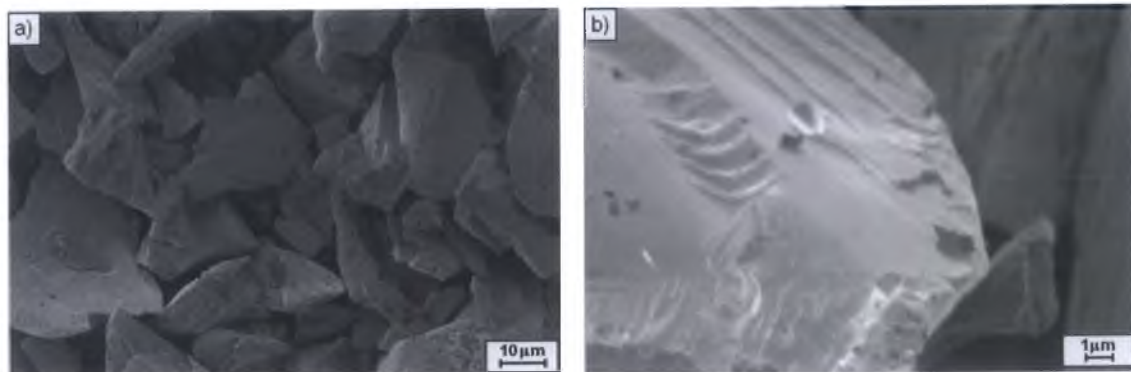


Rys. 10. Dyfraktogram mikrokrystalicznego proszku TiC

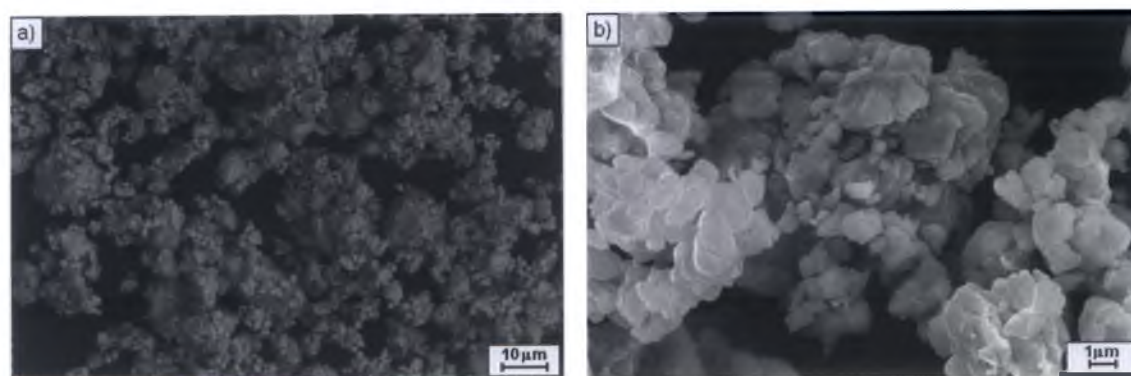


Rys. 11. Dyfraktogram mikrokrystalicznego proszku Al_2O_3

Ziarna mikrokrystalicznej fazy NiAl posiadają nieregularne kształty o charakterze łupkowatym z ostrymi krawędziami (rys. 12). Wielkość ziaren mieści się w zakresie $5\div 45\ \mu\text{m}$. W przypadku fazy nanokrystalicznej NiAl obrazy mikroskopowe ujawniają, iż proces mielenia spowodował ujednolodnienie wielkości ziaren i zmniejszenie ich rozmiarów do średniej wielkości $\sim 1\ \mu\text{m}$ (rys. 13). Poszczególne ziarna mają kulisty kształt i rzadko występują pojedynczo tworząc aglomeraty.

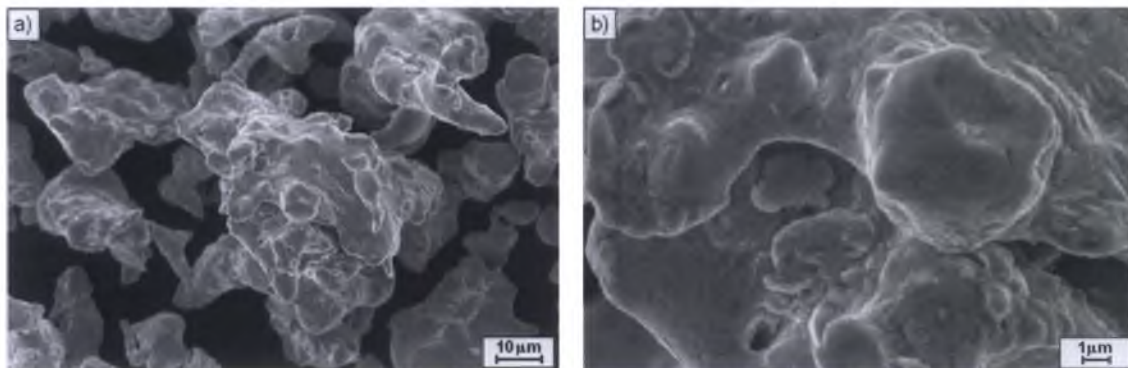


Rys. 12. Morfologia fazy mikrokrystalicznego NiAl

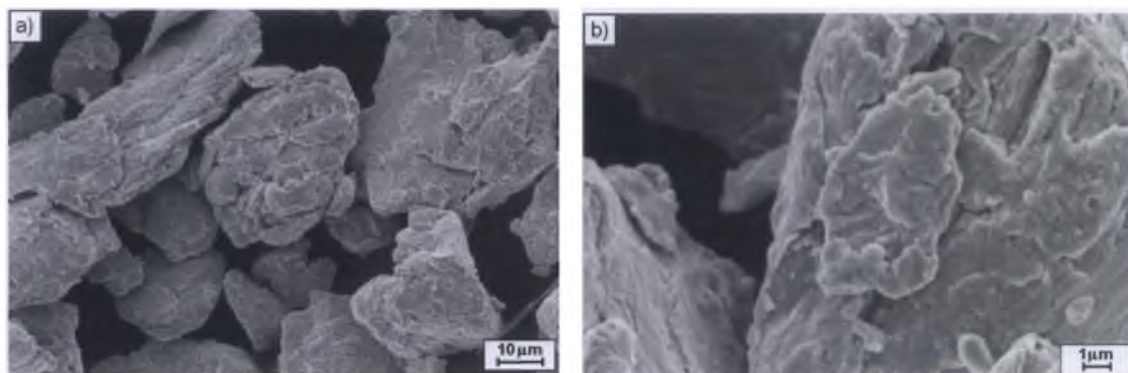


Rys. 13. Morfologia fazy nanokrystalicznego NiAl

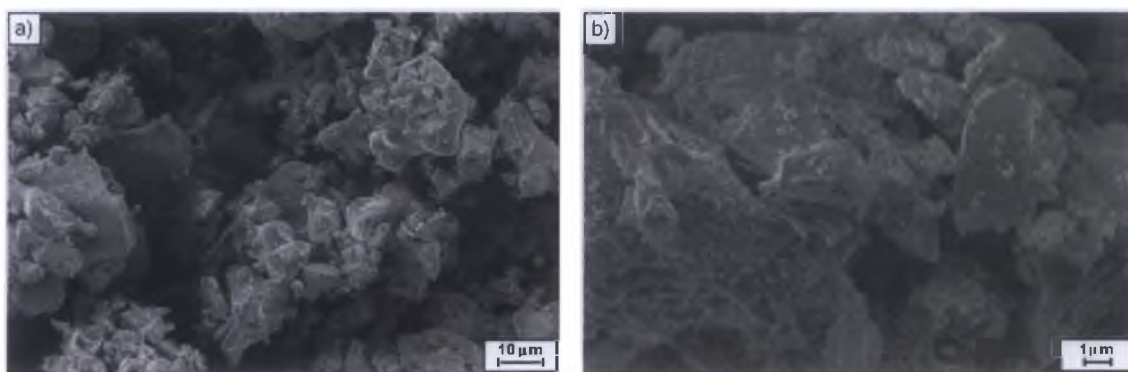
W przypadku proszków FeAl ziarna mikro i nanokrystalicznego aluminidku żelaza, pomimo zbliżonej wielkości ziaren (15-60 μm) zasadniczo różnią się wielkością krystalitów (odpowiednio: $>100\text{ nm}$ i $\sim 15\text{ nm}$). Zdjęcia SEM ujawniają lite, pozelewane ziarna o obłych kształtach (rys. 14). Natomiast nanokrystaliczna faza FeAl ma charakter pozbijanych w trakcie mielenia konglomeratów (rys. 15). Analiza składu chemicznego EDS ujawniła zanieczyszczenia ($\sim 2\div 3\%$) w postaci Cr, Ni i Cu.



Rys. 14. Morfologia fazy mikrokrystalicznego FeAl



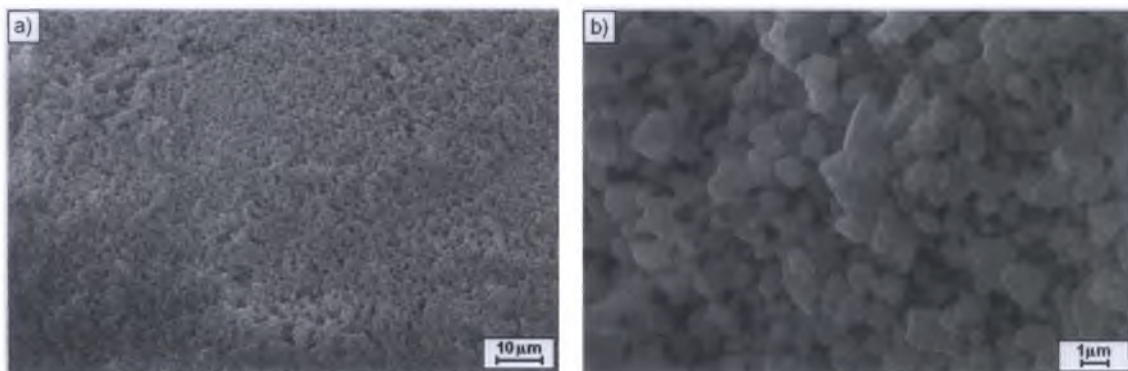
Rys. 15. Morfologia fazy nanokrystalicznego FeAl



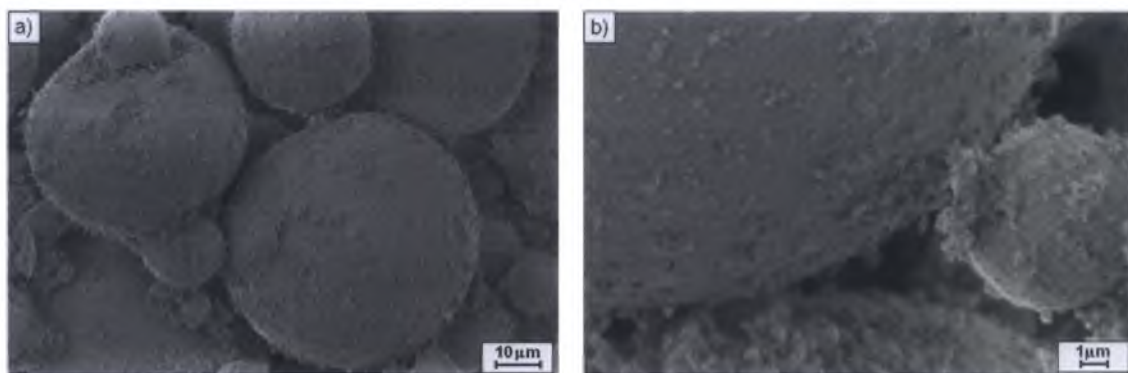
Rys. 16. Morfologia mikrokrystalicznego TiC

Przedstawione na rysunku 16 zdjęcia ujawniają nieregularne kształty oraz zróżnicowaną wielkość ziaren mikrokrystalicznego węgla tytanu. Wielkość ziaren

waha się w granicach $1\div 30\text{ }\mu\text{m}$, przy czym na powierzchni występują bardzo drobne ziarenka będące pozostałością procesu rozdrabniania próbki. Przeprowadzona analiza EDS wykazała, iż poszczególne ziarna różnią się zawartością pierwiastków wchodzących w skład fazy TiC .



Rys. 17. Morfologia mikrokryształicznego Cr_2O_3



Rys. 18. Morfologia mikrokryształicznego $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Obserwacje mikrostruktury proszków Cr_2O_3 i Al_2O_3 ujawniły zróżnicowaną morfologię. Częstki obu proszków miały kształt kulisty natomiast znacznie różniły się wielkością. Wielkość ziarna Cr_2O_3 oscylowała w granicach $1\text{ }\mu\text{m}$ (rys. 17), a rozmiar cząstek Al_2O_3 zmieniał się w zakresie $15\div 60\text{ }\mu\text{m}$ (rys. 18). Ziarna tlenku chromu podobnie jak tlenku aluminium mają kulisty kształt i występują pojedynczo. Analiza składu chemicznego tych materiałów wykonana za pomocą EDS nie ujawniła zanieczyszczeń w postaci obcych pierwiastków dla badanych proszków. Jak wynika z przedstawionych zdjęć morfologia pod względem kształtu i wielkości czystych proszków testowych jest wyraźnie różna. Szczególnie zauważyć to można w przypadku faz ceramicznych Cr_2O_3 i Al_2O_3 oraz międzymetalicznej fazy NiAl . Ta ostatnia w wyniku procesu rozdrabniania diametralnie zmieniła się w zakresie wielkości i kształtu ziarna, podczas gdy mielony nanokryształiczny aluminidek żelaza zachował zbliżoną wielkość ziaren w stosunku do wyjściowej fazy FeAl .

9.1.2. Mieszanki wielofazowe

Mieszanki testowe, o składach zamiarowych podanych w tabeli 2, bazowały na jednofazowych proszkach omówionych w rozdz. 9.1.1. Naważki w celu ujednoludnienia mieszano w mieszalniku przez 72 godziny.

Spośród 14 przygotowanych próbek, 10 spreparowano tak, aby tworzyły 5 podwójnych kompletów (A÷E) (tab. 2).

Tabela 2. Zestawienie konfiguracji i proporcji mieszanin testowych

Para	Próbka	NiAl (mikro) [% wag]	NiAl (nano) [% wag]	FeAl (mikro) [% wag]	FeAl (nano) [% wag]	Al ₂ O ₃ (mikro) [% wag]	Cr ₂ O ₃ (mikro) [% wag]	TiC (mikro) [% wag]
A	1	33,33	—	—	—	33,33	33,33	—
	2	—	33,33	—	—	33,33	33,33	—
B	3	79,00	—	—	—	10,50	—	10,50
	4	—	79,00	—	—	10,50	—	10,50
	5	—	11,80	—	—	35,20	29,50	23,50
	6	—	76,90	—	—	7,70	7,70	7,70
	7	66,70	—	—	—	20,00	—	13,30
	8	—	71,40	—	—	14,30	—	14,30
C	9	50,00	—	—	—	35,70	—	14,30
	10	—	50,00	—	—	35,70	—	14,30
D	11	70,00	—	10,00	—	10,00	—	10,00
	12	—	70,00	—	10,00	10,00	—	10,00
E	13	62,50	—	12,50	—	12,50	—	12,50
	14	—	62,50	—	12,50	12,50	—	12,50

Do przygotowania jednej naważki z kompletu stosowano mieszaninę faz mikrokrystalicznych (NiAl, FeAl, Al₂O₃, Cr₂O₃, TiC), natomiast drugim elementem kompletu była mieszanina faz nanokrystalicznych (NiAl, FeAl) z mikrokrystalicznymi (Al₂O₃, Cr₂O₃, TiC). Dla pozostałych 4 mieszanin (próbki 5÷8), naważki zawierały bardzo niską lub bardzo wysoką zawartość mikro- lub nanometrycznej fazy NiAl.

9.2. Materiały techniczne

Badania materiałów technicznych prowadzone były na dwóch materiałach zawierających fazy międzymetaliczne i ceramiczne otrzymane w procesie samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS (*Self-propagating High-temperature Synthesis*).

Osnową pierwszego materiału jest faza międzymetaliczna NiAl modyfikowana fazami ceramicznymi Al_2O_3 i węglikiem TiC, [16-17]. Otrzymany, lity materiał został rozdrobniony do postaci proszku o wielkości ziarna 45-100 μm , a następnie poddany procesowi mielenia w celu uzyskania faz o różnym stopniu dyspersji w wysokoenergetycznym młynie typu Attritor. Zastosowano pojemnik o pojemności o 2 dm^3 i kule stalowe o średnicy 6 mm. Prędkość obrotowa młynka wynosiła 250 obr/min, a stosunek masy kul do masy proszku wynosił 10:1. Próbki do badań strukturalnych pobierano po 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40 godzinach trwania procesu mielenia. Analizie poddano również proszkowy materiał wyjściowy.

Drugi materiał stanowił mieszaninę kompozytową zawierającą fazy: FeAl(Cr), Fe(Cr), FeO, Cr_7C_3 , Cr_3C_2 oraz TiC [18-19]. Materiał ten został również poddany procesowi mielenia w młynie wysokoenergetycznym w celu uzyskania faz o różnej wielkości kryształitów. Proces mielenia przebiegał w tych samych warunkach jak pierwszy materiał techniczny. Próbki do badań pobierano po 2, 5, 10 godzinach mielenia. Do analizy pobrano również materiał wyjściowy w postaci proszku.

Składniki badanych materiałów technicznych charakteryzują się stosunkowo małą gęstością, wysoką temperaturą topnienia, dużą stabilnością temperaturową oraz są odporne na korozję w wysokich temperaturach [115-122]. W konsekwencji materiały tego typu są stosowane na pokrycia części urządzeń pracujących w warunkach korozji wysokotemperaturowej [123-128].

10. Metodyka badań

10.1. Metody pomiarowe

10.1.1. Rentgenowska analiza fazowa

Dyfraktogramy rentgenowskie wykonano przy użyciu dyfraktometru firmy Philips model X'Pert stosując lampę o anodzie miedzianej ($\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ - 1,54178 Å), zasilanej prądem o natężeniu 30 mA przy napięciu 40 kV, oraz wygięty monochromator grafitowy. Rejestracji dokonano metodą „step-scanningu” z krokiem $0,04^\circ$ i czasem zliczania 4÷40 sekund w zakresie kątowym od 20° do $150^\circ 2\theta$. Szczelina na wiązkę padającej wynosiła 1° , na wiązkę ugiętej 1° oraz zastosowano szczeliny Sollera 0,03 mm. Dyfraktogramy rejestrowano tak, aby natężenie linii najsilniejszej mieściło się w zakresie 10 000÷15 000 impulsów.

10.1.2. Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Weryfikujące badania rozmiaru krystalitów prowadzono za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego JEM 3010 pracującego przy napięciu przyspieszającym 300 kV. Badany materiał nanoszono na siatki miedziane z błonkami węglowymi.

10.1.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Morfologię próbek badano przy użyciu mikroskopu skaningowego JEOL JSM 6480 przy napięciu przyspieszającym 20 kV. Analizę składu chemicznego wykonano przy użyciu detektora EDS firmy IXRF oraz oprogramowania EDS 2006 IXRF, stosując standardową metodę kalibracyjną. Obserwację morfologii powierzchni prowadzono przy użyciu detektora elektronów wtórnych (SEI) przy energii wiązki w zakresie 2-20 keV.

10.2. Metody obliczeniowe

10.2.1. Procedura dopasowywania profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych PRO-FIT metody Toraya

Dane otrzymane w wyniku eksperymentu rentgenowskiego zostały wykorzystane w metodzie Toraya do wyznaczenia parametrów profili linii dyfrakcyjnych zarówno materiałów testowych jak również i technicznych. Procesu dopasowywania profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych wykonywano etapami dla kolejnych kątów 2θ , tak aby analiza obejmowała niewielką liczbę linii dyfrakcyjnych (maks. 8) leżących w stosunkowo wąskim zakresie kątowym.

Przy pomocy procedury dopasowywania profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych PRO-FIT Toraya określono między innymi położenia refleksów i szerokość połówkową, co umożliwiło wyznaczenie odpowiednio wartości parametrów sieciowych w oparciu o funkcję ekstrapolacyjną Nelsona-Rileya oraz wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych przy użyciu metody Williamsona-Halla.

Wyznaczone przy użyciu procedury PRO-FIT parametry strukturalne wykorzystano w procedurze dopasowywania Rietvelda jako parametry wstępne do analizy.

10.2.2. Metoda Rietvelda

Dane eksperymentalne otrzymane przy użyciu dyfraktometru Philips model X'Pert zostały wykorzystane w metodzie Rietvelda. Do analizy korzystano z programu DBWS 9807a. Udokładniania metodą Rietvelda dokonano przy zadanym modelu teoretycznym struktury. Przy opracowywaniu teoretycznego modelu struktury, dla niestechiometrycznych faz, wykorzystano jako parametry startowe wartości parametrów sieciowych otrzymane przy użyciu metody Toraya. Ponadto wykorzystano również wartości szerokości połówkowych uzyskanych dzięki dopasowywaniu profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych procedurą PRO-FIT.

Dążąc do uzyskania minimalnych wartości współczynników dopasowania zmieniano następujące parametry:

1. *Parametry związane z warunkami doświadczenia:* czynnik skali, tło, punkt zerowy, poprawka na przesunięcie próbki względem osi goniometru, asymetria linii dyfrakcyjnej,

2. *Parametry strukturalne*: stałe sieciowe, parametry obsadzeniowe, parametry tekstury, parametry izotropowe

Z danych uzyskanych w wyniku dopasowania Rietvelda dokonano ilościowej analizy fazowej oraz określono jej dokładność dla wielofazowych mieszanin testowych. Dla faz nanometrycznych wyznaczono również wielkości krystalitów i zniekształcenia sieciowe korzystając z parametrów szerokości połówkowej (U , V , W) linii dyfrakcyjnych będących wynikiem dopasowania w procedurze Rietvelda.

10.2.3. Dyskusja błędów

W celu wyznaczenia powtarzalności oraz dokładności otrzymane wyniki były opracowywane przy użyciu teorii rozkładu Studenta. Metoda ta znajduje zastosowanie, gdy liczba pomiarów jest stosunkowo niewysoka ($n \leq 10$). Odchylenie standardowe w rozkładzie Studenta jest równe iloczynowi odchylenia standardowego S_x , obliczonego dla rozkładu normalnego oraz współczynnika $t_{n,\alpha}$ większego od jedynki. Wartości $t_{n,\alpha}$ są zestawione w tablicach i zależą od liczebności próby n oraz od wartości poziomu ufności $1-\alpha$ [129].

$$S_{x,t} = t_{n,\alpha} \cdot S_x \quad (45)$$

Miarą niepewności średniej arytmetycznej jest odchylenie standardowe $S_{\bar{x}}$, które obliczane jest z zależności:

$$S_{\bar{x},t} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (46)$$

Ponieważ odchylenie standardowe średniej nie daje pełnej informacji o wartościach wyników pomiarowych wprowadza się tzw. współczynniki zmienności, wyrażone wzorem:

$$V_x = \frac{S_x}{\bar{x}} \quad (47)$$

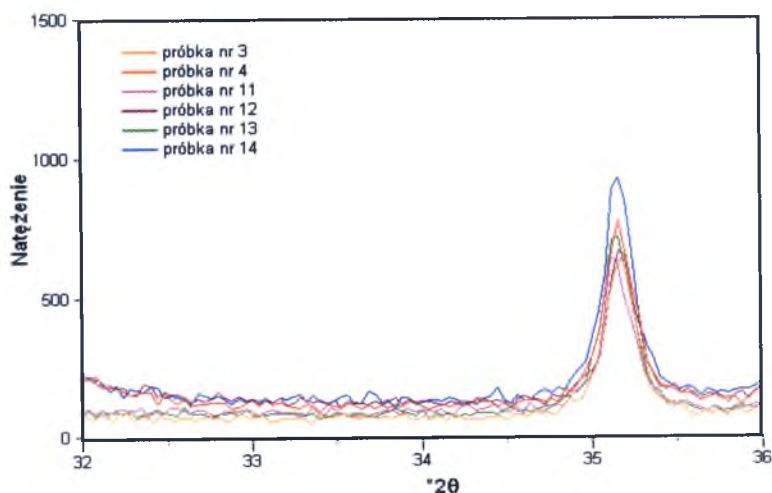
$$V_{\bar{x}} = \frac{S_{\bar{x}}}{\bar{x}} \quad (48)$$

Współczynniki zmienności są wartościami niemianowanymi, które można podawać w procentach.

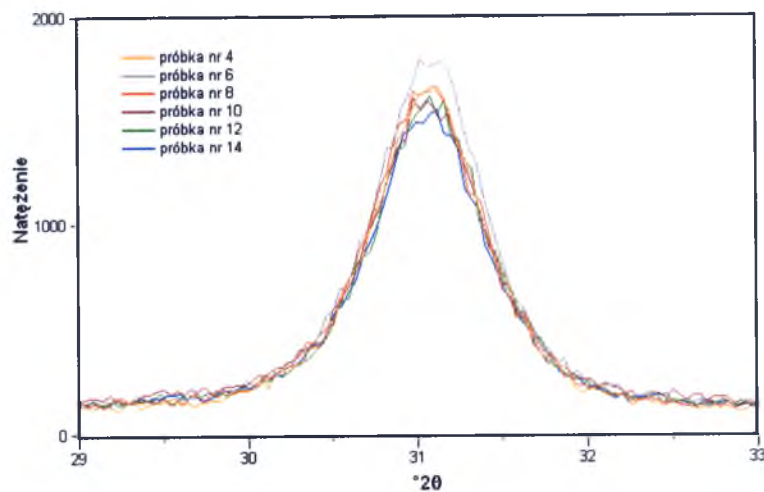
11. Wyniki badań i ich dyskusja

11.1. Analiza błędów przy wyznaczaniu parametrów profili linii dyfrakcyjnych

Przeprowadzono analizę błędów przy wyznaczaniu położenia maksimum linii dyfrakcyjnych i ich szerokości połówkowych procedurą PRO-FIT, dla wzorcowej mikrokrystalicznej fazy Al_2O_3 oraz nanokrystalicznego NiAl . W tym celu korzystano z mieszanin testowych zawierających te fazy: dla Al_2O_3 z mieszanin 3,4,11,12,13,14, natomiast dla fazy nanometrycznej NiAl z próbek oznaczonych jako: 4,6,8,10,12,14. Do analiz wybrano linie o zbliżonych natężeniach, leżące blisko siebie (rys. 19-20). W przypadku Al_2O_3 były to refleks 104 a w przypadku NiAl refleks 001 .



Rys. 19. Zestawienie linii dyfrakcyjnych 104 ze składowymi $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ mikrokrystalicznej fazy Al_2O_3 dla próbek 3,4,11,12,13,14



Rys. 20. Zestawienie linii dyfrakcyjnych 001 ze składowymi $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ nanokrystalicznej fazy NiAl dla próbek 4,6,8,10,12,14

Wybrane mieszaniny testowe zawierały podobne zawartości faz 10-12 %wag. Al_2O_3 oraz minimum 50 %wag. fazy nanometrycznej (tab. 2).

Tabela 3. Parametry próby dla wyznaczonych położeń maksimum (T) refleksu 104 i jego szerokości połówkowej ($W_T = FWHM$) dla Al_2O_3

Numer próby	Numer próbki	Położenie maksimum refleksu $T [^\circ 2\theta]$		Szerokość połówkowa refleksu $W_T = FWHM [^\circ 2\theta]$	
		T_i	$T_i - \bar{T}$	W_{Ti}	$W_{Ti} - \bar{W}_T$
1	3	35,1448	0,0066	0,1850	0,0014
2	4	35,1377	-0,0005	0,1864	0,0029
3	11	35,1217	-0,0166	0,1779	-0,0057
4	12	35,1501	0,0119	0,1683	-0,0153
5	13	35,1378	-0,0004	0,1881	0,0046
6	14	35,1373	-0,0009	0,1957	0,0121
Średnia		35,1383		0,1836	
S_x		0,0096		0,0094	

Tabela 4. Parametry próby dla wyznaczonych położeń maksimum (T) refleksu 100 i jego szerokości połówkowej ($W_T = FWHM$) dla nanokrystalicznego NiAl

Numer próby	Numer próbki	Położenie maksimum refleksu $T [^\circ 2\theta]$		Szerokość połówkowa refleksu $W_T = FWHM [^\circ 2\theta]$	
		T_i	$T_i - \bar{T}$	W_{Ti}	$W_{Ti} - \bar{W}_T$
1	4	31,0386	-0,0003	0,7589	0,0098
2	6	31,0472	0,0083	0,7664	0,0173
3	8	31,0258	-0,0131	0,7361	-0,0130
4	10	31,0355	-0,0035	0,7146	-0,0344
5	12	31,0519	0,0130	0,7429	-0,0061
6	14	31,0345	-0,0044	0,7754	0,0263
Średnia		31,0389		0,7490	
S_x		0,0094		0,0223	

Analiza linii dyfrakcyjnych Al_2O_3 i NiAl obejmuje składową $K_{\alpha 1}$ refleksów o wskaźnikach odpowiednio: 104 i 100. Pomiar dyfraktometryczny dla każdej mieszaniny testowej dokonywane były w jednakowych warunkach, co umożliwiło ustalenie wspomnianej wcześniej dokładności i powtarzalności wyników przy użyciu procedury PRO-FIT.

Zestawienie obejmuje otrzymane wartości parametrów T i W_T , jak również ich średnią oraz odchylenie standardowe S_x . Na podstawie tych wyników wykonano rozkład Studenta.

Jak wynika z tab. 5, wartości odchylenia standardowego $S_{x,t}$ rozkładu Studenta dla Al_2O_3 wynoszą: przy pomiarze położenia maksimum refleksu $\sim 1\%$, szerokości połówkowej refleksu $\sim 0,9\%$, natomiast odchylenie standardowe średniej $S_{\bar{x},t}$, odpowiednio $\sim 2\%$ i $\sim 1\%$. Współczynniki zmienności mieszczą się w zakresie odpowiednio: $V_x = 0,03\%$ oraz $V_{\bar{x}} = 0,06\%$ dla T i $V_x = 2\%$ oraz $V_{\bar{x}} = 6\%$ dla W_T .

Tabela 5. Odchylenia standardowe rozkładu Studenta, odchylenia standardowe średniej oraz współczynniki zmienności dla pomiarów położenia maksimum refleksu T i szerokości połówkowej refleksu $W_T=FWHM$ dla Al_2O_3 oraz nanokrystalicznego NiAl

Parametry próby	Położenie maksimum refleksu $T [^\circ 2\theta]$		Szerokość połówkowa refleksu $W_T=FWHM [^\circ 2\theta]$	
	Al_2O_3	NiAl	Al_2O_3	NiAl
$S_{x,t}$	0,010454	0,010245	0,009432	0,024285
$S_{\bar{x},t}$	0,019572	0,019180	0,010284	0,045465
V_x	0,000298	0,000330	0,019254	0,032421
$V_{\bar{x}}$	0,000557	0,000618	0,056029	0,060698

W przypadku nanometrycznej fazy NiAl przeprowadzona analiza wykazała, że wartości odchylenia standardowego rozkładu Studenta $S_{x,t}$ wynoszą: dla $T \sim 1\%$, $W_T \sim 0,2\%$, natomiast odchylenie standardowe średniej $S_{\bar{x},t}$ odpowiednio $\sim 2\%$ i $\sim 5\%$. Współczynniki zmienności położenia maksimum refleksu ($V_x = 0,03\%$, $V_{\bar{x}} = 0,06\%$) i jego szerokości połówkowej ($V_x = 3\%$ oraz $V_{\bar{x}} = 6\%$) dla NiAl są porównywalne z Al_2O_3 . Odnotowano jedynie niewielki wzrost współczynnika zmienności dla szerokości połówkowej w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla korundu.

Porównywalne wyniki położenia maksimum refleksu oraz ich niska wartość odchylenia standardowego ($\sim 1\%$) od obu rozpatrywanych faz dobrze rokuje odnośnie analizy parametrów sieciowych. Dwukrotny wzrost $S_{x,t}$ dla szerokości połówkowej fazy NiAl wobec tlenku aluminium może wynikać z jego nanometrycznego charakteru. Tym niemniej, otrzymane niewysokie wartości odchyłeń standardowych (do 2%) pozwalają sądzić, że wyniki otrzymane podczas analizy procedurą dopasowywania pojedynczych profili linii dyfrakcyjnych będą powtarzalne i obarczone małym błędem. Do dalszych analiz przyjęto, że wyznaczone parametry szerokości połówkowej obarczone są maksymalnym błędem 2% , natomiast dla położenia maksimum refleksu – błędem 1% dla zanalizowanego zakresu kąтового.

11.2. Dobór funkcji analitycznych w metodzie Rietvelda dla materiałów o różnym stopniu dyspersji

Dokonano analizy doboru kilku funkcji analitycznych do opisu profili linii dyfrakcyjnej do analizy danych rentgenowskich od materiałów mikro i nanokrystalicznych. Zastosowane funkcje to: Gaussa, Lorentza, zmodyfikowane funkcje Lorentza (L1, L2), pseudo-Voigta (pV), Pearsona VII oraz zmodyfikowana funkcja Thompson–Cox–Hastingsa (TCHZ).

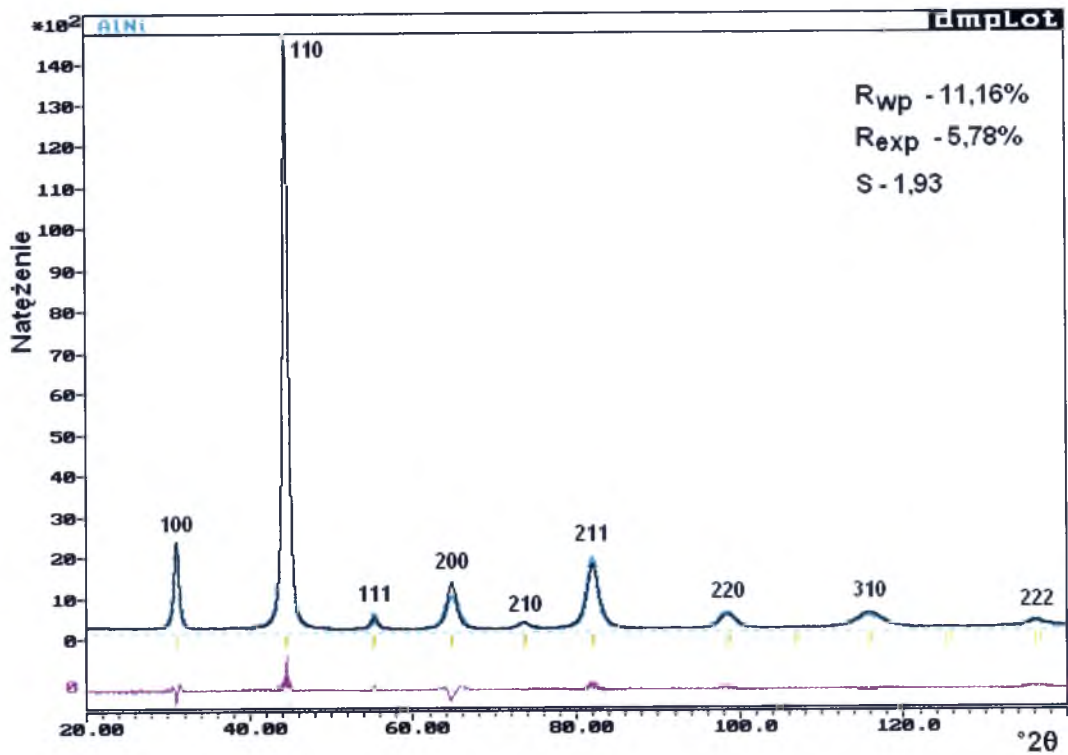
Z badanych funkcji analitycznych dla promieni rentgenowskich o stałej długości fali, najpowszechniej stosowana jest funkcja pseudo-Voigta (pV). Jest ona prostą liniową kombinacją składowych Lorentza i Gaussa, pozwalającą na poprawny opis symetrycznej oraz asymetrycznej części refleksu dyfrakcyjnego. Jest to szczególnie korzystne przy niskich kątach ze względu na osiową rozbieżność wiązki. Podstawę do określenia jakości dopasowania funkcji teoretycznej do danych empirycznych stanowiła krzywa różnicowa oraz współczynniki dopasowania R_{exp} i S . Współczynniki dopasowania zostały umieszczone w tab. 6, a przykładowe wyniki dopasowania Rietvelda z funkcjami Pearsona VII i pseudo-Voigta dla nanometrycznego NiAl widoczne są na rys. 21-22.

Otrzymane wyniki zaprezentowane w tabeli 6 wskazują na różnice pomiędzy współczynnikami dopasowania R_{wp} oraz S w zależności od wyboru funkcji analitycznej. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że dla faz gdzie wielkość krystalitów

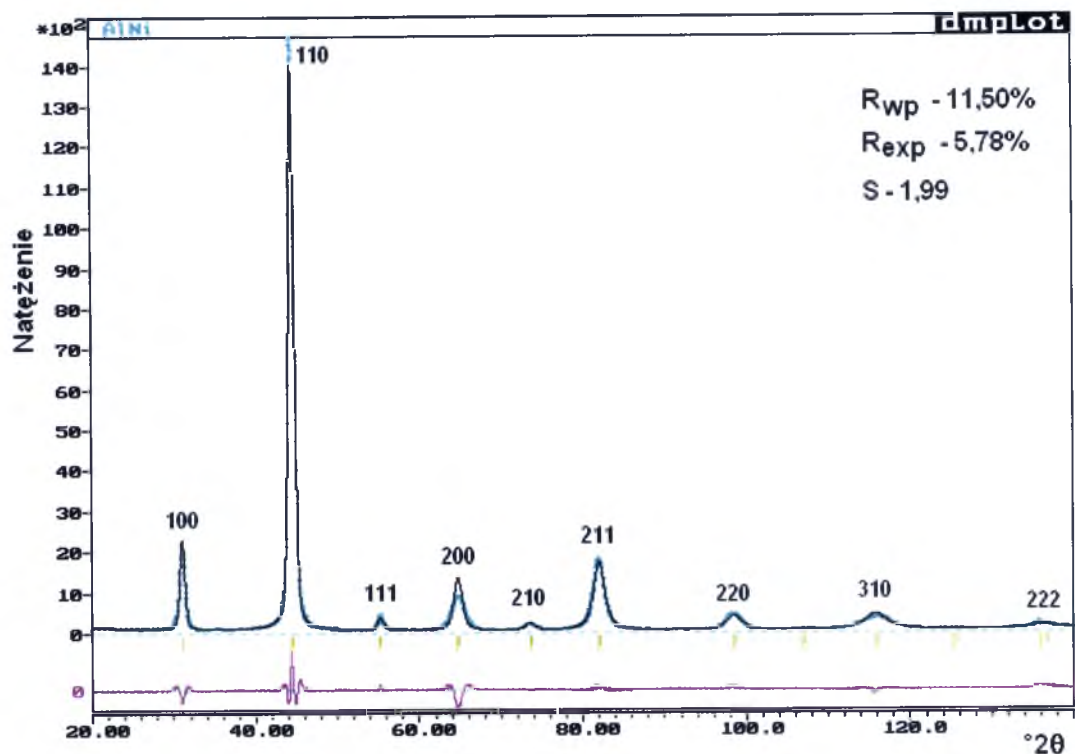
jest w skali nano lepszą funkcją opisującą profil linii dyfrakcyjnej jest Pearsona VII, a w przypadku faz gdzie krystality są w skali mikro - funkcja pseudo-Voigta.

Tabela 6. Współczynniki dopasowania Rietvelda w zależności od typu funkcji analitycznej dla faz NiAl i FeAl w skali mikro i nanometrycznej (zaciemnione komórki)

Funkcja analityczna	NiAl nano		NiAl mikro		FeAl nano		FeAl mikro	
	R_{wp} [%]	S	R_{wp} [%]	S	R_{wp} [%]	S	R_{wp} [%]	S
Gauss	13,06	2,26	13,17	1,61	13,27	2,43	19,12	1,71
Lorentz 1	12,60	2,18	12,68	1,55	13,98	2,56	18,56	1,66
Lorentz 2	12,48	2,16	12,92	1,58	13,49	2,47	18,67	1,67
pseudo-Voigt	11,50	1,99	10,47	1,28	10,54	1,93	14,09	1,26
Pearson VII	11,16	1,93	11,62	1,42	10,26	1,88	16,10	1,44
TCHZ	12,20	2,11	12,19	1,49	10,97	2,01	17,11	1,53



Rys. 21. Wynik analizy Rietvelda z funkcją Pearsona VII dla nanokrystalicznego NiAl



Rys. 22. Wynik analizy Rietvelda z funkcją pseudo-Voigta dla nanokrystalicznego NiAl

Z obserwacji krzywych różnicowych z rys. 21 i 22 wynika, że różnice w dopasowaniu pomiędzy funkcjami dotyczą parametrów szerokości połówkowej oraz zastosowania innych parametrów NA, NB, NC do opisu tzw. szybkości spadku natężenia profilu linii dyfrakcyjnej. Szczególnie dobrze jest to widoczne dla refleksów o wskaźnikach 100, 110 i 200. Zastosowanie funkcji Pearsona VII do analizy danych eksperymentalnych od nanomateriałów, powoduje lepszy opis profilu poszerzonych refleksów dyfrakcyjnych. Należy podkreślić tutaj, że uzyskane różnice współczynników dopasowania pomiędzy funkcjami pseudo-Voigta i Pearsona VII są niewielkie i w dalszych badaniach materiałów testowych celem zapewnienia możliwości porównania wyników, korzystano z jednej funkcji analitycznej a mianowicie pseudo-Voigta.

11.3. Analiza jednofazowych materiałów testowych

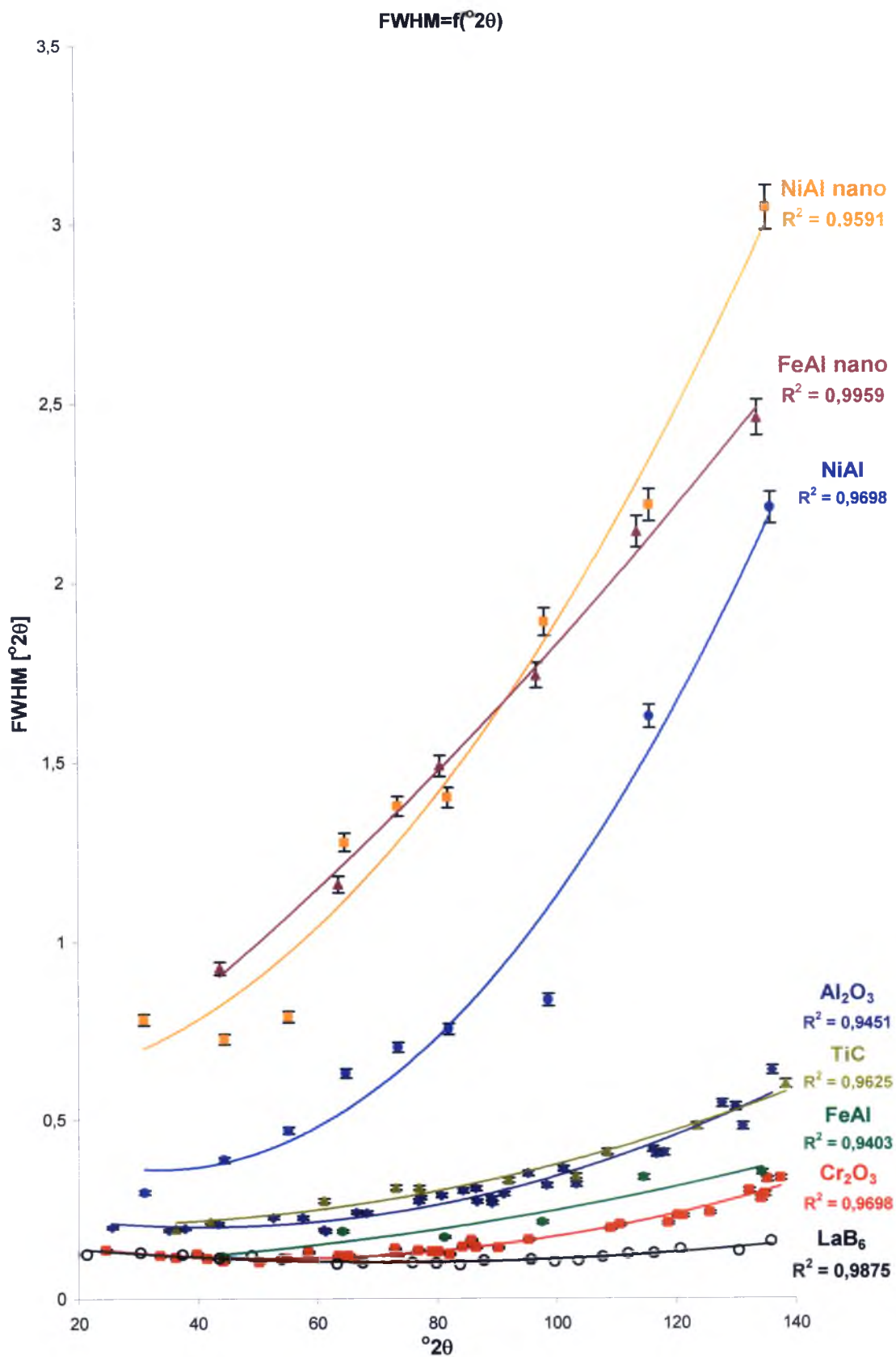
11.3.1. Analiza profilu linii dyfrakcyjnych metodą Toraya

Otrzymane dyfraktogramy od jednofazowych materiałów testowych oraz wzorca profilu linii LaB₆ (NIST SRM660a), zostały zastosowane do analizy metodą Toraya

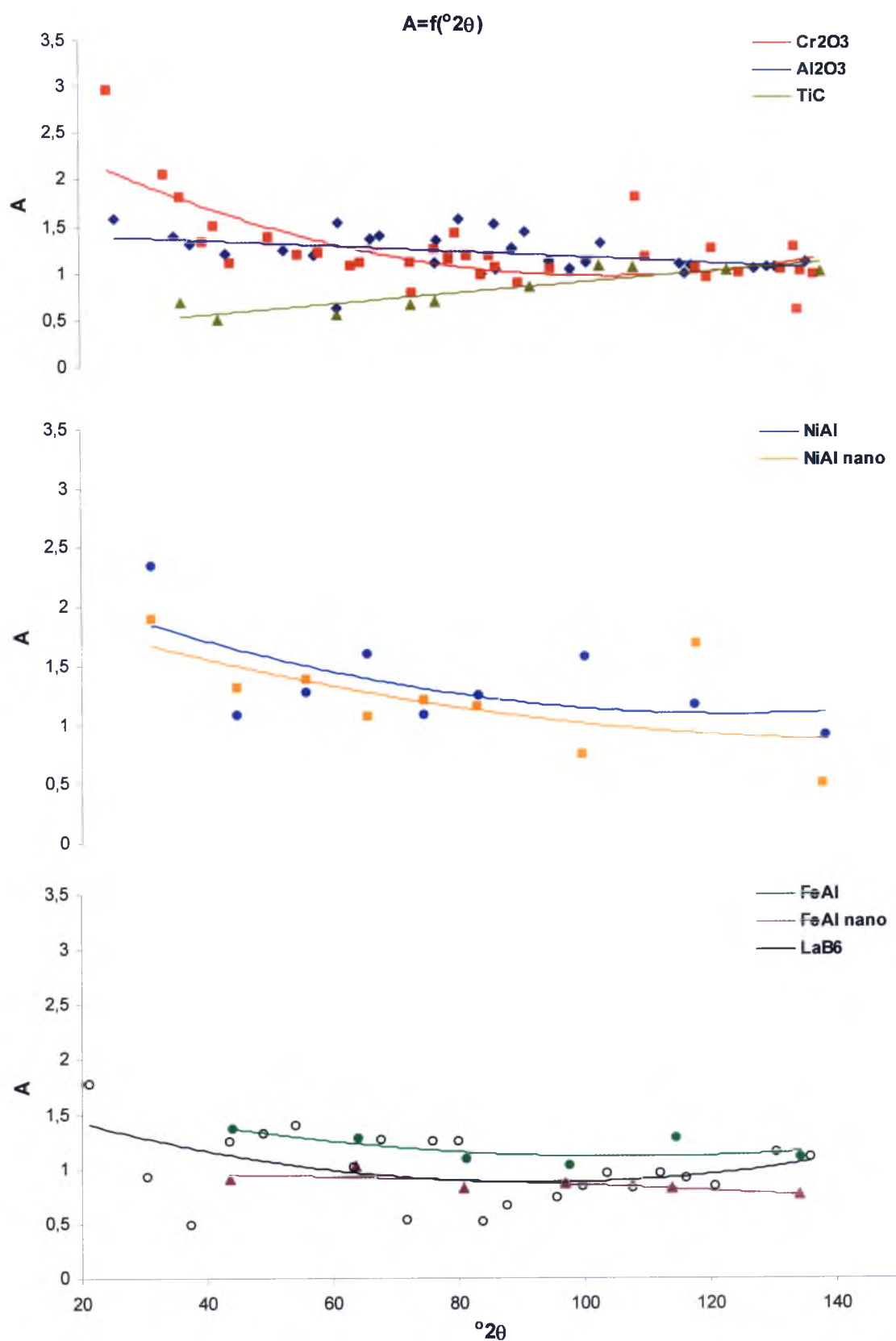
z procedurą PRO-FIT, co umożliwiło wyznaczenie parametrów profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych. Znaleziono zależności wartości parametrów profili linii dyfrakcyjnych w funkcji kąta dyfrakcji 2θ przedstawiono na rys. 23-24. Wykreślone krzywe są wynikiem dopasowania wielomianem drugiego stopnia do wyznaczonych wartości parametrów. Na rys. 23 umieszczono również wartości współczynnika determinacji (R^2).

Dla wszystkich badanych jednofazowych próbek testowych obserwowana jest tendencja wzrostu wartości szerokości połówkowych $FWHM$ linii dyfrakcyjnych z kątem 2θ (rys. 23). Na podkreślenie zasługuje wyraźny wzrost szerokości połówkowej refleksów dla próbek poddanych mieleniu w młynku planetarnym (odpowiednio linie koloru fioletowego i pomarańczowego). Jest to wynikiem nanokrystaliczności tych próbek. Stwierdzono duże wartości szerokości połówkowych zaobserwowane dla refleksów od NiAl (linia niebieska). Może to wskazywać na duże rozdrobnienie kryształitów tej fazy, bliskie nanometryczności.

Dla pozostałych próbek otrzymane wartości $FWHM$ są niewielkie, przy czym najniższe wielkości obserwuje się dla LaB_6 (linia czarna). Uzyskano wysokie wartości współczynnika R^2 , co wskazuje na zbliżone rzeczywistym wartościom, wielkości szacowane dla linii trendu. Najwyższą i najniższą wartość współczynnika determinacji w przypadku materiałów testowych otrzymano odpowiednio dla nano i mikrokryształicznej postaci aluminidku żelaza. Na wykresie widoczna jest gładka zmiana szerokości połówkowej dla sześcioborku lantanu (linia czarna). Liniowo wzrastająca z kątem 2θ krzywa ma najniższy spośród wszystkich prezentowanych na wykresie danych przyrost wartości $FWHM$. Potwierdza to przydatność stosowanego wzorca profilu linii dyfrakcyjnych do eliminacji poszerzenia aparaturowego przy analizie wielkości kryształitów i zniekształceń sieciowych. Dla LaB_6 uzyskano wysoki współczynnik determinacji ($R^2=0,9875$).



Rys. 23. Wartości parametrów szerokości połówkowej $FWHM$ w funkcji 2θ dla jednofazowych próbek testowych oraz wzorca profilu linii LaB_6

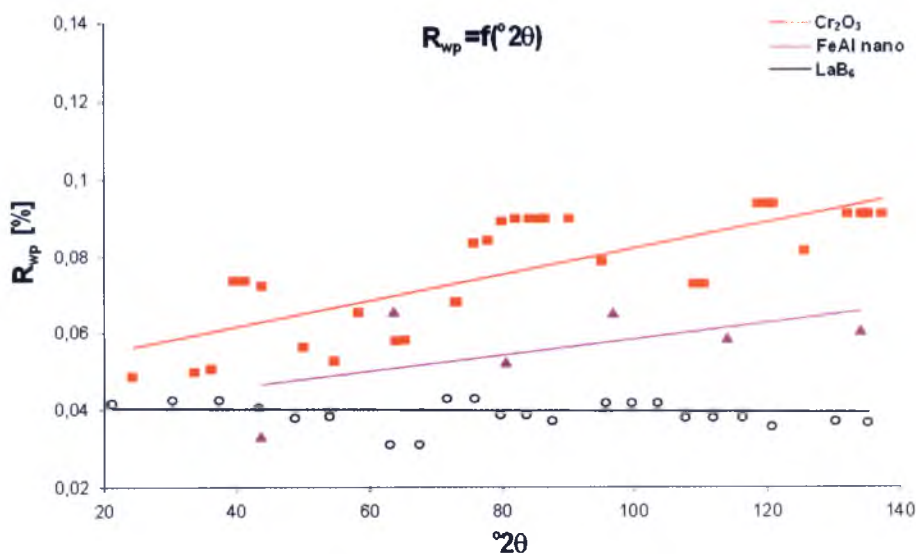


Rys. 24. Wartości parametrów asymetrii refleksów A w funkcji 2θ dla jednofazowych próbek testowych oraz wzorca profilu linii LaB_6

Dla większości analizowanych próbek jednofazowych obserwuje się bardzo duże podobieństwo w charakterze zmian wartości parametrów asymetrii A linii dyfrakcyjnych (rys. 24). Należy zwrócić uwagę na kształt krzywej dla punktów asymetrii wykreślonej dla sześcioborku lantanu. Przybiera ona postać rozciągniętej paraboli z minimum w okolicach $90^\circ 2\theta$. Poza przypadkiem węgla tytanu, pozostałe materiały charakteryzują się zbliżoną tendencją zmian jak dla LaB_6 , spadkiem wartości parametru asymetrii wraz ze wzrostem kąta, co szczególnie dobrze jest obserwowane dla FeAl i Cr_2O_3 . W przypadku aluminidków niklu i żelaza (linia pomarańczowa oraz fioletowa) interesującym wydaje się zmniejszanie w stosunku do faz mikrokryształicznych wartości parametrów asymetrii dla faz nanokryształicznych. Tendencja taka może wynikać z nanometrycznego charakteru tych faz a co za tym idzie znacznego poszerzenia i zmiany kształtu refleksów tych faz.

Dla pozostałych parametrów profili linii dyfrakcyjnych (R_L i R_H) nie obserwuje się tak wyraźnych kierunków zmian jak dla atrybutów szerokości połówkowej i asymetrii.

Podczas dopasowywania profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych uzyskano wartości parametru R_{wp} w granicach $3,33 \div 9,35\%$, co w porównaniu z uzyskanymi przez Toraya wartościami $2,3 \div 7,7\%$ dla modelowych materiałów proszkowych można uznać za wynik zadawalający. Na rys. 25. przedstawiono zmiany wartości współczynnika dopasowania R_{wp} w funkcji 2θ dla wybranych faz testowych (mikrokryształiczny Cr_2O_3 i nonokryształiczny FeAl) oraz wzorca profilu linii LaB_6 .



Rys. 25. Zestawienie wartości współczynnika dopasowania R_{wp} w funkcji 2θ dla wybranych jednofazowych próbek testowych (Cr_2O_3 i FeAl nano) oraz wzorca profilu linii LaB_6

W przypadku jednofazowych materiałów testowych krzywe reprezentujące zmiany w przebiegu współczynnika dopasowania R_{wp} w funkcji kąta 2θ mają tendencję wzrostową. Dla pozostałych faz testowych zaobserwowano podobną tendencję zmian współczynnika dopasowania. Świadczy to o wzroście niedopasowania wraz ze wzrostem kąta 2θ . Jedynie krzywa obrazująca zmiany parametrów dopasowania dla profili linii dyfrakcyjnych LaB_6 pozostaje praktycznie w linii prostej. Również dla sześcioborku lantanu uzyskano najniższą (3,96%) średnią wartość współczynnika dopasowania R_{wp} (tab. 8.). Dla jednofazowych próbek testowych średnie wartości uzyskane w procesie dopasowywania zostały zestawione wraz z współczynnikami dopasowania otrzymanymi z metody Rietvelda w tabeli 8. Najniższe wartości R_{wp} spośród próbek testowych uzyskano dla nanometrycznej i mikrometrycznej fazy aluminidku żelaza, odpowiednio: 5,60% i 5,63%.

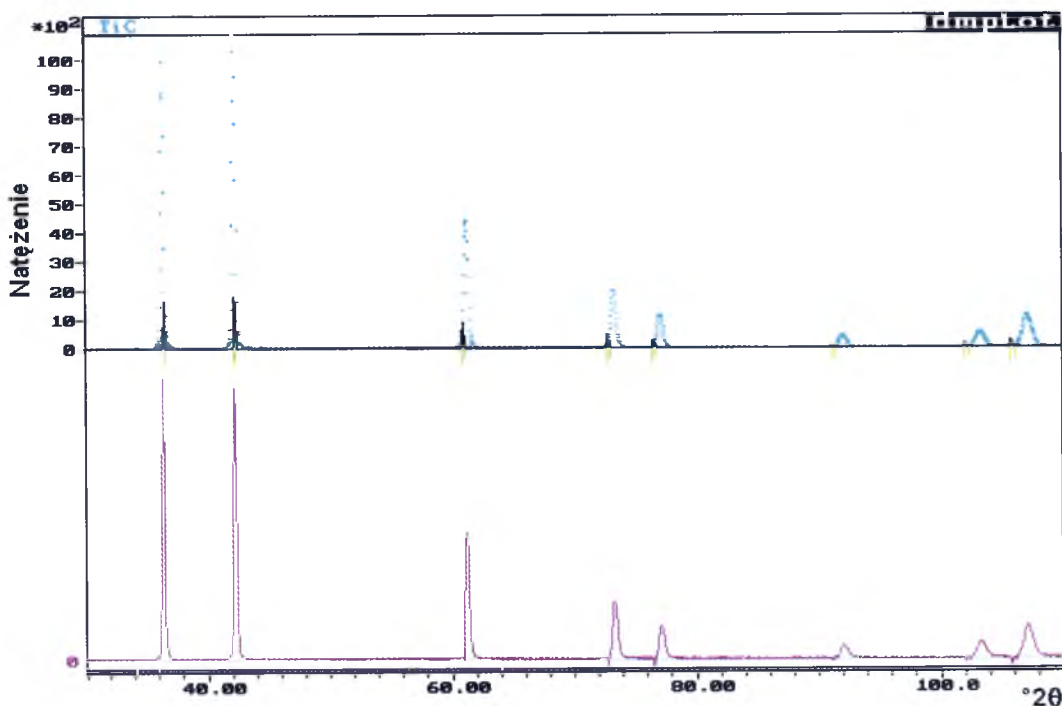
11.3.2. Charakterystyka struktury jednofazowych próbek testowych - zasadność łącznego stosowania metod Toraya i Rietvelda

11.3.2.1. Analiza parametrów komórki elementarnej

W metodzie Rietvelda parametry położenia i natężenia refleksów określa model struktury kryształu. Korzystając z procedury dopasowywania dyfraktogramu teoretycznego do eksperymentalnego metodą Rietvelda wyznaczono wartości parametrów sieciowych (tab. 7). W trakcie analizy okazało się, iż dla jednej z próbek tj. TiC nie było możliwe udokładnianie modelu teoretycznego, natomiast dla aluminidków niklu i żelaza było utrudnione. Obecność w materiale niestechiometrycznej fazy powoduje przesunięcie jej linii dyfrakcyjnych względem danych katalogowych (Rys. 2). Tego typu osobliwości bardzo utrudniają lub też uniemożliwiają przeprowadzenie pełnej charakterystyki takiego materiału. Przesunięcie linii dyfrakcyjnych podczas udokładniania może być korygowane na dwa sposoby.

Pierwszy z nich to „wstrzeliwanie” się w odpowiednią wartość. Należy pamiętać, że parametry komórki elementarnej są ściśle skorelowane z parametrem „zero displacement” (DISP). Powiązanie tych parametrów powoduje, że podczas udokładniania modelu teoretycznego pierwszym sposobem, może zajść niekorzystne zjawisko otrzymania fałszywego minimum. Objawia się to np. znacznym przyrostem wartości parametru poprawki 2θ kosztem zmian dopasowywanego rozmiaru komórki elementarnej (rys. 26). W rozpatrywanym przykładzie otrzymano wartość DISP równą

0,4952, przy zachowaniu katalogowych danych parametrów komórki elementarnej $a_0 = 0,43277(7)$ nm. Jak wynika z przykładowego wydruku z metody Rietvelda (rys. 26) pomimo prawidłowego dopasowania położenia linii dyfrakcyjnych przy niskich kątach, to dla refleksów pod wyższymi kątami obserwuje się w dalszym ciągu niedopasowanie. Opisany przykład jasno wskazuje, że taki sposób postępowania jest nieprawidłowy.



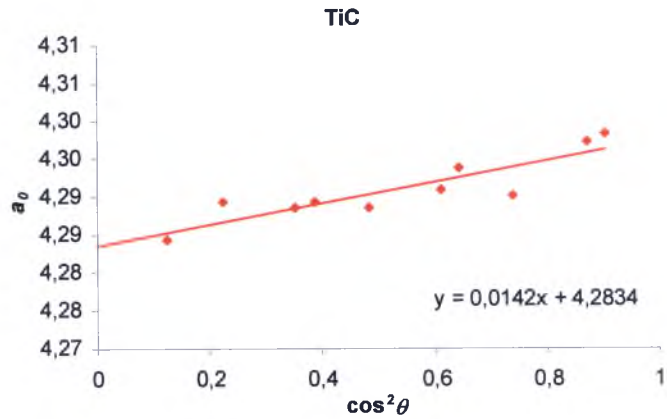
Rys. 26. Przykładowy, niepoprawny wynik analizy Rietvelda dla niestechiometrycznego TiC

Sposób drugi, to określenie pozycji linii dyfrakcyjnych metodami niezależnymi (np. Toraya PRO-FIT), z których wyznaczamy parametry sieci i wykorzystanie ich jako dane startowe w modelu teoretycznym poddanych następnie procedurze iteracyjnego udokładniania w metodzie Rietvelda.

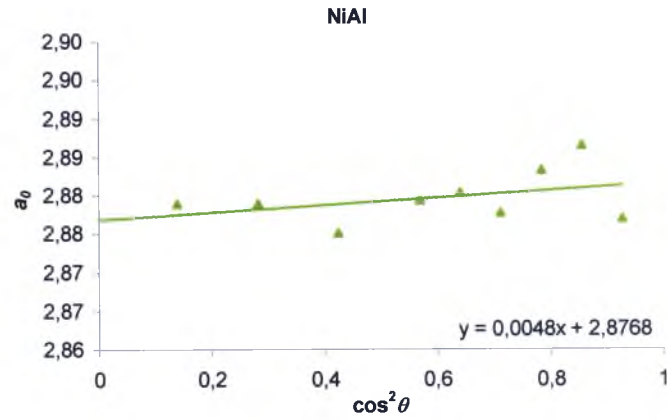
Przy pomocy procedury dopasowywania profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych programem PRO-FIT Toraya określono położenia refleksów, co umożliwiło wyznaczenie wartości parametrów sieciowych w oparciu o funkcję ekstrapolacyjną Nelsona-Rileya $a_0 = f(\cos^2 \theta)$. Dzięki zastosowaniu tej funkcji możliwe było określenie parametru komórki elementarnej a_0 dla TiC (rys. 27) oraz pozostałych niestechiometrycznych faz (rys. 31-32.). Charakter linii ekstrapolacyjnych dla aluminidków wskazuje o istnieniu małych błędach systematycznych i przypadkowych [87].

Wyznaczone za pomocą procedury Toraya parametry sieciowe (tab. 7) wykorzystano w modelu wejściowym metody Rietvelda w celu przeprowadzenia

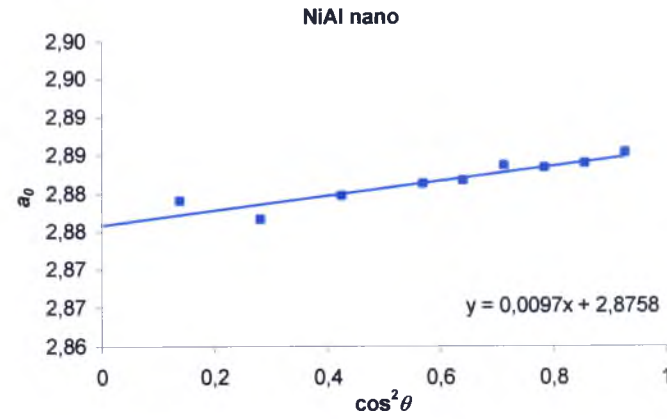
zasadniczych obliczeń prowadzących do jak najlepszego dopasowania dyfraktogramu teoretycznego do eksperymentalnego.



Rys. 27. Funkcje ekstrapolacyjne $a_0 = f(\cos^2 \theta)$ dla TiC wyznaczone z zastosowaniem procedury Toraya PRO-FIT



Rys. 28. Funkcje ekstrapolacyjne $a_0 = f(\cos^2 \theta)$ dla mikrokryształicznego NiAl wyznaczone z zastosowaniem procedury Toraya PRO-FIT



Rys. 29. Funkcje ekstrapolacyjne $a_0 = f(\cos^2 \theta)$ dla nanokryształicznego NiAl wyznaczone z zastosowaniem procedury Toraya PRO-FIT

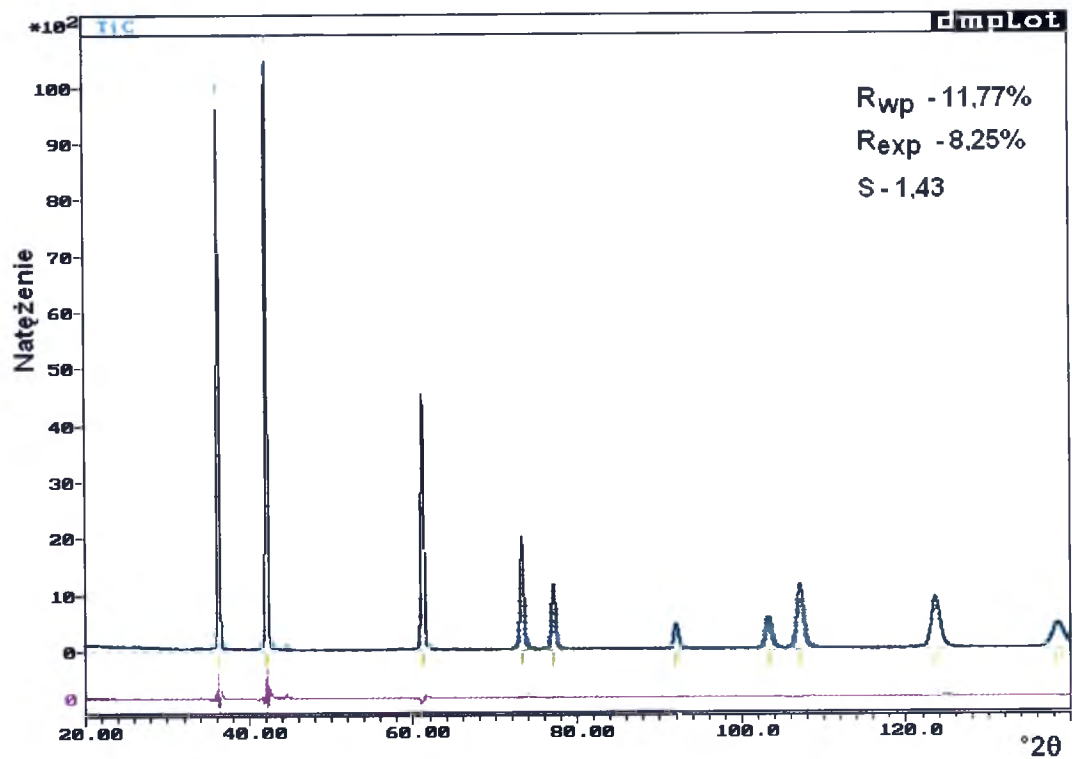
Tabela 7. Zestawienie wartości parametrów sieciowych wyznaczonych metodą Rietvelda, metodą Toraya oraz przy równoległym stosowaniu metod Toraya i Rietvelda oraz danych katalogowych ICDD

Faza	Grupa przestrzenna	Parametr sieciowy [nm]			
		Rietveld	Toraya PRO-FIT	PRO-FIT + Rietveld	ICDD
NiAl	$Pm\bar{3}m$	$a_0 = 0,28780(4)$	$a_0 = 0,28768(4)$	$a_0 = 0,28771(4)$	$a_0 = 0,2887$
NiAl (nano)		$a_0 = 0,28772(4)$	$a_0 = 0,28758(4)$	$a_0 = 0,28764(4)$	$a_0 = 0,2887$
FeAl		$a_0 = 0,28956(4)$	$a_0 = 0,28964(4)$	$a_0 = 0,28956(4)$	$a_0 = 0,28954$
FeAl (nano)		$a_0 = 0,28878(4)$	$a_0 = 0,28871(4)$	$a_0 = 0,28883(4)$	$a_0 = 0,28954$
TiC	$Fm\bar{3}m$	$a_0 = ??????$	$a_0 = 0,42847(8)$	$a_0 = 0,42834(8)$	$a_0 = 0,43274$
Cr ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	$a_0 = 0,49607(7)$ $c_0 = 1,3599(2)$	$a_0 = 0,49636(8)$ $c_0 = 1,3571(2)$	$a_0 = 0,49607(7)$ $c_0 = 1,3599(2)$	$a_0 = 0,49587$ $c_0 = 1,35942$
Al ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	$a_0 = 0,47579(7)$ $c_0 = 1,2988(2)$	$a_0 = 0,47591(7)$ $c_0 = 1,2980(2)$	$a_0 = 0,47577(7)$ $c_0 = 1,2988(2)$	$a_0 = 0,4758$ $c_0 = 1,2991$
LaB ₆	$Pm\bar{3}m$	$a_0 = 0,41565 (7)$	$a_0 = 0,41574(7)$	$a_0 = 0,41566(7)$	$a_0 = 0,41569$

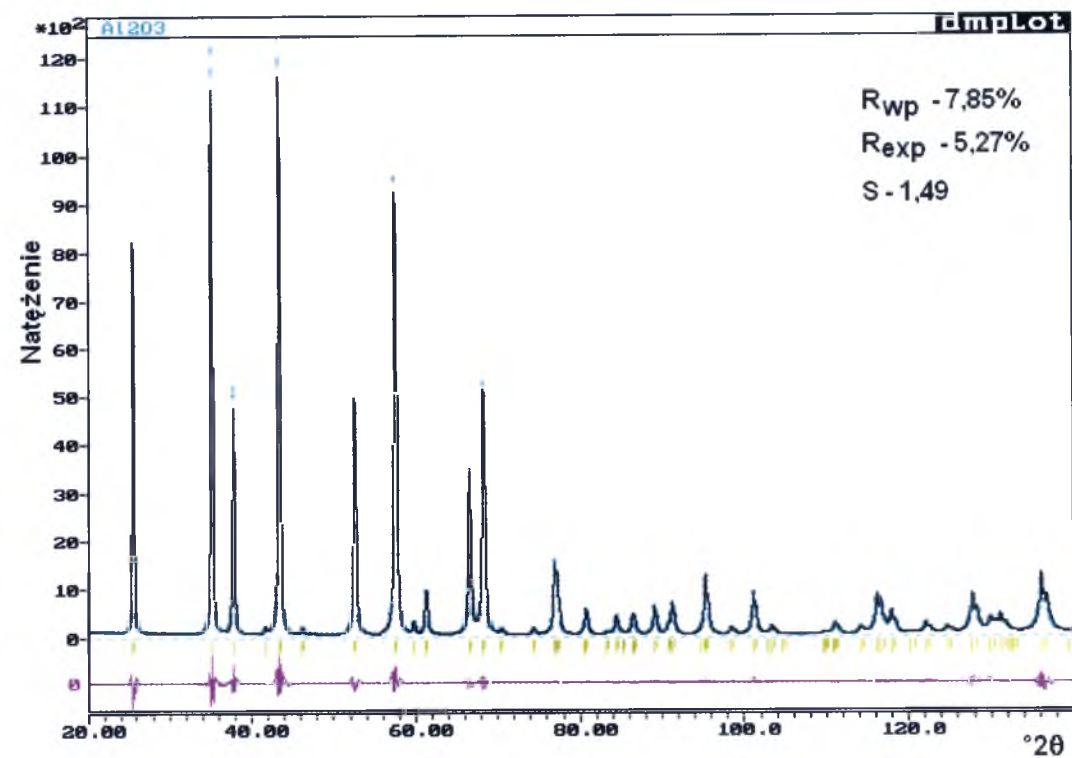
Jak widać przy użyciu metody Rietvelda wspomaganej procedurą PRO-FIT możliwe stało się wyznaczenie i udokładnianie parametru sieciowego dla wszystkich badanych faz, a w szczególności dla węglika tytanu (rys. 30). Po zestawieniu z danymi katalogowymi widać, iż parametr sieciowy fazy zaznaczonej na czerwono tj. TiC znacznie odbiega od wartości katalogowych ICDD, natomiast w przypadku wzorców LaB₆ oraz Al₂O₃ otrzymane dane ze wszystkich metod mieszczą się w granicach błędu. Jak wykazała analiza parametrów obsadzeń (POP) przyczyną zmiany rozmiaru parametru sieciowego TiC jest niestechiometria układu. Zmiana ta może być wynikiem niepełnego obsadzenia pozycji 4b przez atomy węgla i obsadzenia powstałych wakansów atomami tytanu. Pozycje 4a są w pełni obsadzone przez atomy Ti. Analizę dokładności wyznaczania parametru sieciowego wykonano w oparciu o płytkę wzorcową Al₂O₃ (NIST SRM 1976). Dokładność wynosiła $\pm 0,015\%$.

Wprowadzenie do teoretycznego modelu struktury poprawnych wartości parametrów komórki elementarnej pozwala na uzyskanie wyników pozbawionych

falszywych minimów, a więc dokładniejszych. Przykładowe wyniki prowadzonego dopasowania dyfraktogramu rentgenowskiego przy pomocy wspomaganej procedurą PRO-FIT metody Rietvelda dla faz TiC oraz Al₂O₃ przedstawiają rys. 30-31.



Rys. 30. Wynik analizy metodą Rietvelda wspomaganej procedurą PRO-FIT dla TiC



Rys. 31. Wynik analizy metodą Rietvelda wspomaganej procedurą PRO-FIT dla Al₂O₃

Tabela 8. Zestawienie współczynników dopasowania z metody Rietvelda wspomaganą procedurą PRO-FIT oraz średnia wartość R_{wp} dla wszystkich refleksów z dopasowywania techniką pojedynczych refleksów metodą Toraya

Faza	Współczynniki dopasowania			
	Metoda Rietvelda			Metoda Toraya PRO-FIT
	R_{wp} [%]	R_{exp} [%]	S	Wartości średnie dla wszystkich linii dyfrakcyjnych R_{wp} [%]
NiAl	10,47	8,18	1,28	7,55
NiAl (nano)	11,50	5,78	1,99	6,23
FeAl	14,09	11,18	1,26	5,63
FeAl (nano)	10,54	5,45	1,93	5,60
TiC	11,77	8,25	1,43	6,26
Cr ₂ O ₃	10,44	7,17	1,46	7,74
Al ₂ O ₃	7,85	5,27	1,49	6,68
LaB ₆	10,99	8,02	1,37	3,96

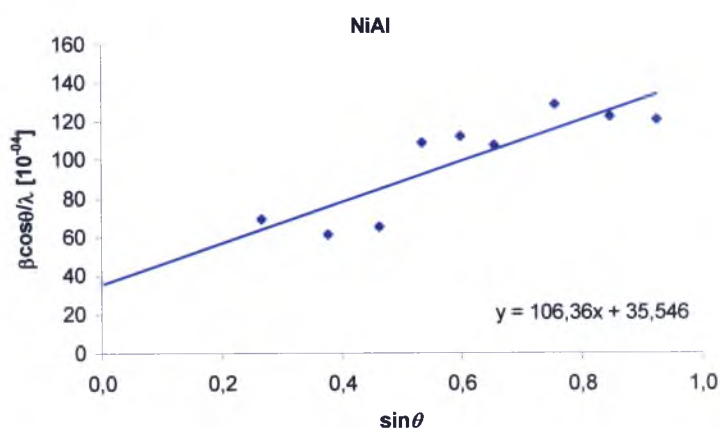
Dla metody Rietvelda otrzymano wartości współczynnika dopasowania R_{wp} w zakresie: 7,85% ÷ 14,09% oraz współczynnika jakości dopasowania S : 1,26÷1,99 (tab. 8). Najniższe wartości parametrów dopasowania uzyskano dla próbek mikrokryształicznych NiAl i FeAl oraz dla wzorca profilu linii LaB₆. Dla faz ceramicznych wyższy współczynnik jakości dopasowania S wynika z ich niskiej symetrii ($R\bar{3}c$). Zastosowanie funkcji pseudo-Voigta do opisu profilu linii dyfrakcyjnych faz nanokryształicznych dało zgodnie z oczekiwaniami najwyższe współczynniki dopasowania.

Podsumowując powyższe wyniki dotyczące wyznaczania parametru sieciowego, stwierdzono, iż stosowanie zaprezentowanego toku postępowania, czyli wspomaganie metody Rietvelda procedurą PRO-FIT Toraya, w zakresie wejściowego modelu teoretycznego okazuje się niezbędne do analizy materiałów niestechiometrycznych.

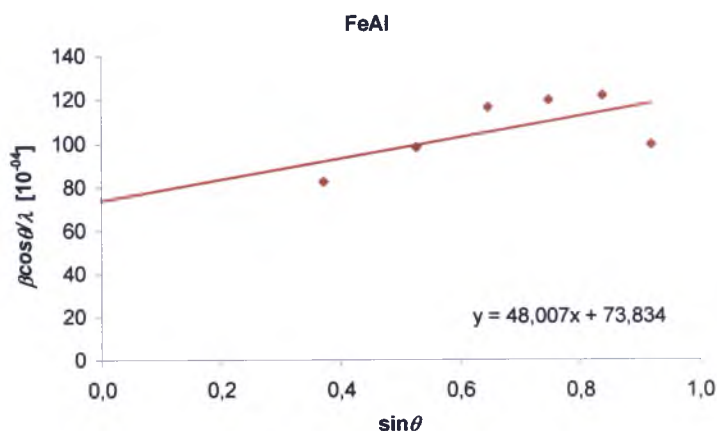
11.3.2.2. Oszacowanie wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych

Wielkość krystalitów i zniekształceń sieciowych oszacowano metodą Williamsona-Halla. Wartości szerokości połówkowej refleksów zastosowane w tej metodzie wyznaczono dwoma sposobami. Metodą Toraya, analizując niezależnie profile poszczególnych linii dyfrakcyjnych. Drugi sposób to wykorzystanie parametrów profili linii dyfrakcyjnych U, V, W (44) określone metodą Rietvela.

Odpowiednie wykresy Williamsona-Halla przedstawiają rysunki 35, 36 oraz 37, 38.



Rys. 32. Wykres zależności Williamsona-Halla oraz równanie prostej dla refleksów wyznaczonych z danych otrzymanych metodą Toraya dla nanometrycznego NiAl

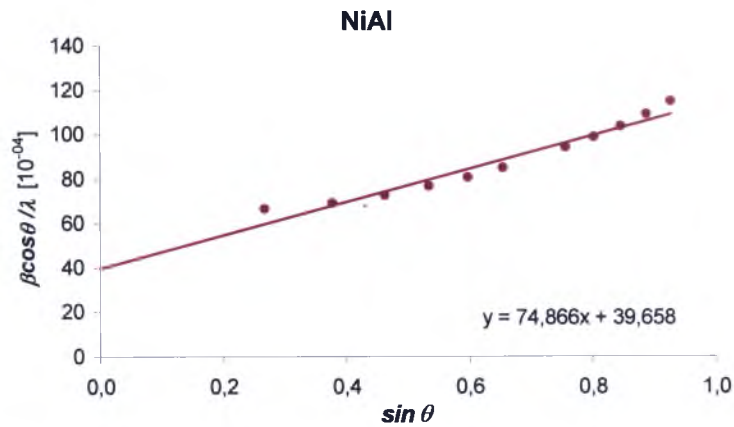


Rys. 33. Wykres zależności Williamsona-Halla oraz równanie prostej dla refleksów wyznaczonych z danych otrzymanych metodą Toraya dla nanometrycznego FeAl

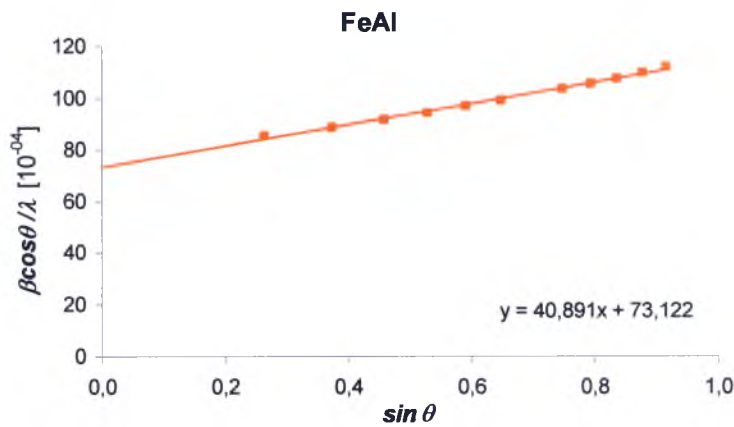
Jak wykazały dotychczasowe analizy i praktyki [5,16,17,29,30,32,50,74] możliwe jest wykorzystanie danych wyliczonych procedurą PRO-FIT dla stosunkowo silnych refleksów o jak najniższych wskaźnikach hkl . Wartość, którą należy uwzględnić

podczas ustalania teoretycznego modelu struktury w metodzie Rietvelda, to 80% wartości uzyskanej z procedury PRO-FIT metodą Toraya.

Jako dane startowe dla parametru W do opracowania wstępnego modelu teoretycznego w metodzie Rietvelda wprowadzone zostało 80% wartości szerokości połówkowej najsilniejszej linii (110) wyznaczonej z metody Toraya. Wprowadzone wstępne wartości parametru $FWHM$ z metody Toraya nie zmieniano w toku procedury udokładniania. Parametry te zostały udokładnione jako końcowa część procesu dopasowywania modelu teoretycznego do eksperymentalnego. Z otrzymanych metodą Rietvelda wartości szerokości połówkowej $FWHM$ oszacowano wielkości krystalitów i zniekształcenia sieciowe metodą Williamsona-Halla (rys. 34, rys. 34-35).

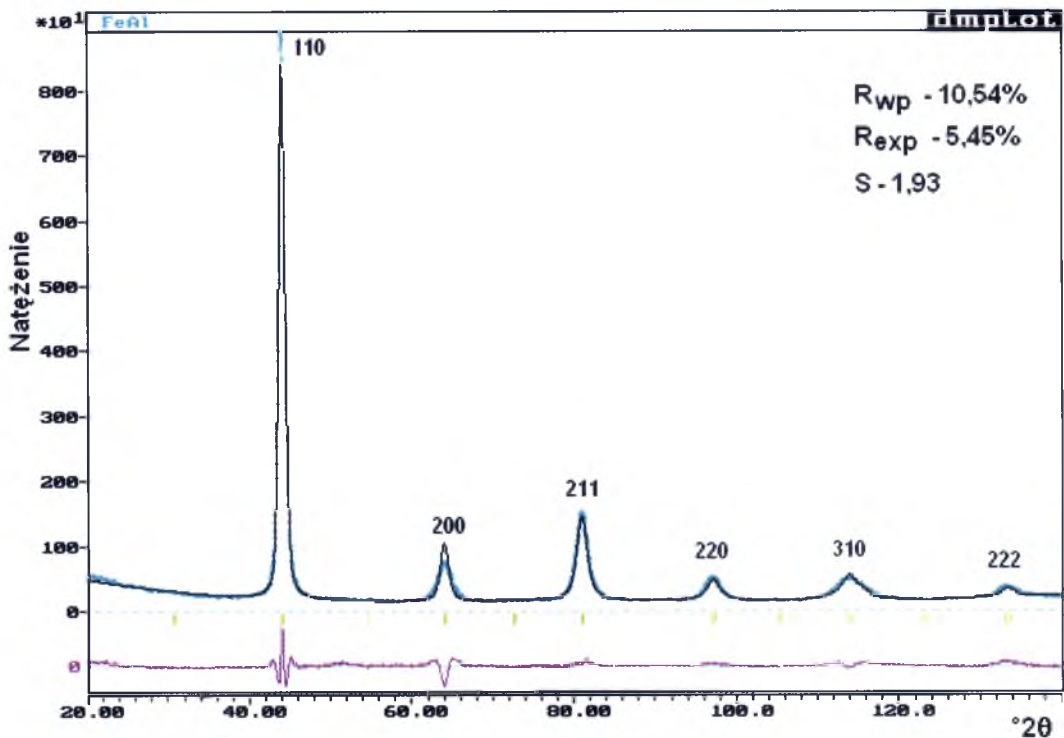


Rys. 34. Wykres zależności Williamsona-Halla oraz równanie prostej dla refleksów wyznaczonych z danych otrzymanych metodą Rietvelda wspomaganej procedurą PRO-FIT dla nanometrycznego NiAl



Rys. 35. Wykresy zależności Williamsona-Halla oraz równanie prostej dla refleksów wyznaczonych z danych otrzymanych metodą Rietvelda wspomaganej procedurą PRO-FIT dla nanometrycznego FeAl

Przykładowy wynik dopasowania Rietvelda dla nanometrycznego aluminidku żelaza, po zastosowaniu w teoretycznym modelu struktury wstępnych parametrów szerokości połówkowych uzyskanych z metody Toraya przedstawiono na rys. 36. Współczynniki jakości dopasowania podano w tabeli 8.



Rys. 36. Wynik analizy Rietvelda wspomaganą procedurą PRO-FIT dla nanokrystalicznego FeAl

Analizując stopień dopasowania teoretycznego dyfraktogramu wyznaczonego wspomaganą przez Toraya metodą Rietvelda do danych eksperymentalnych, stwierdzono pogorszenie jakości dopasowania. Wpływ na ten fakt miała anizotropia szerokości połówkowej refleksów dyfrakcyjnych 110, 200 oraz 211 dla próbek nanometrycznych.

W tabeli 9 zamieszczono wartości szerokości połówkowej, wyznaczone metodą Toraya z procedurą PRO-FIT dla składowej $K_{\alpha 1}$ najintensywniejszej linii dyfrakcyjnej (110). Porównując otrzymane z obu metod wartości parametrów szerokości połówkowej zauważyć można ich zbieżność.

W przypadku nanometrycznych faz międzymetalicznych odnotowano dobrą zgodność pomiędzy wartością W otrzymaną z metody Rietvelda i 80% wartości W_T uzyskanej dla składowej $K_{\alpha 1}$ linii dyfrakcyjnej 110 z metody Toraya (tab. 9). W przeciwieństwie do materiałów nanometrycznych dla wzorcowych faz mikrometrycznych nie obserwuje się podobnych zależności (tab. 9).

Tabela 9. Zestawienie wartości parametrów U, V, W wyznaczonych łącznie stosowanymi metodami Toraya i Rietveld oraz 100% i 80% wielkości parametru szerokości połówkowej $W_T=FWHM$ dla faz $NiAl$ i $FeAl$ z linii dyfrakcyjnej 110 metodą Toraya

Faza	Metoda Rietvelda			Metoda Toraya	
	U [°2θ]	V [°2θ]	W [°2θ]	$W_T=FWHM$ [°2θ]	
				100%	80%
NiAl (nano)	1,50781	-0,52223	0,601128	0,728(1)	0,5824(1)
FeAl (nano)	1,20411	0,03051	0,76252	0,923(3)	0,7384(2)
Al ₂ O ₃ (mikro)	0,00433	0,04970	0,04770	0,1908(4)	0,1526(2)
LaB ₆ (mikro)	0,00216	-0,00286	0,00921	0,1227(2)	0,0982(1)

Otrzymane wyniki świadczą o możliwości zastosowania wartości szerokości połówkowej z procedury PRO-FIT jako danych startowych dla materiałów nanometrycznych w modelu teoretycznym Rietvelda. Uzyskane przy użyciu metody Rietvelda wspomaganej procedurą PRO-FIT wartości wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych zestawiono w tabeli 10.

Tabela 10. Zestawienie wartości wielkości krystalitów (D) i zniekształceń sieciowych ($\langle \Delta a/a \rangle$) wyznaczonych metodą Rietvelda, metodą Toraya oraz łącznie stosowanymi metodami Toraya i Rietvelda

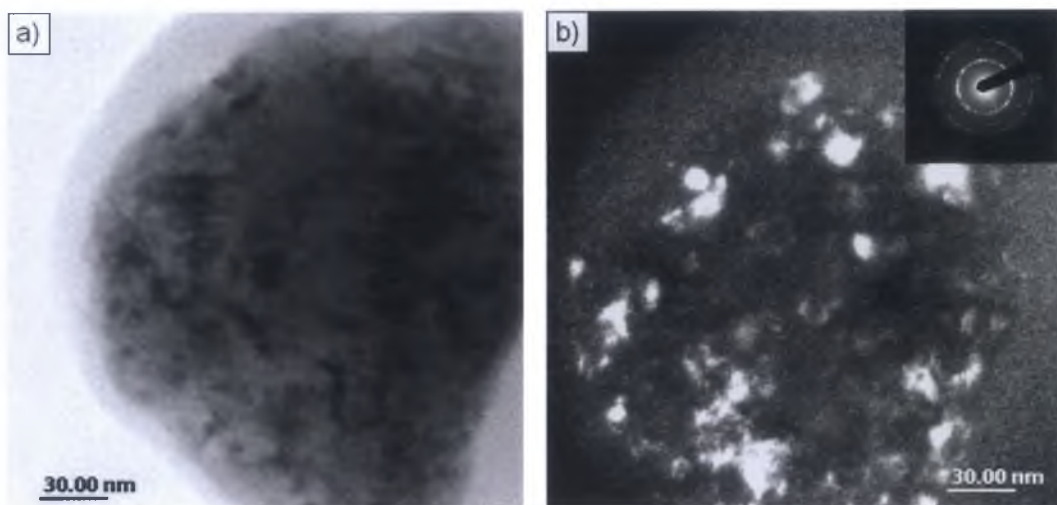
Faza	Grupa przestrzenna	Rietveld		Toraya PRO-FIT		PRO-FIT + Rietveld	
		D [nm]	$\langle \Delta a/a \rangle$ [%]	D [nm]	$\langle \Delta a/a \rangle$ [%]	D [nm]	$\langle \Delta a/a \rangle$ [%]
NiAl (nano)	$Pm\bar{3}m$	22(3)	0,24(3)	28(4)	0,49(3)	24(4)	0,26(4)
FeAl (nano)	$Pm\bar{3}m$	14	0,15(2)	13	0,18(3)	14(2)	0,16(2)

Przeprowadzone metodą Willamsona-Halla analizy w oparciu o otrzymane z badań dane, wykazały nanometryczny charakter próbek poddanych procesowi mielenia.

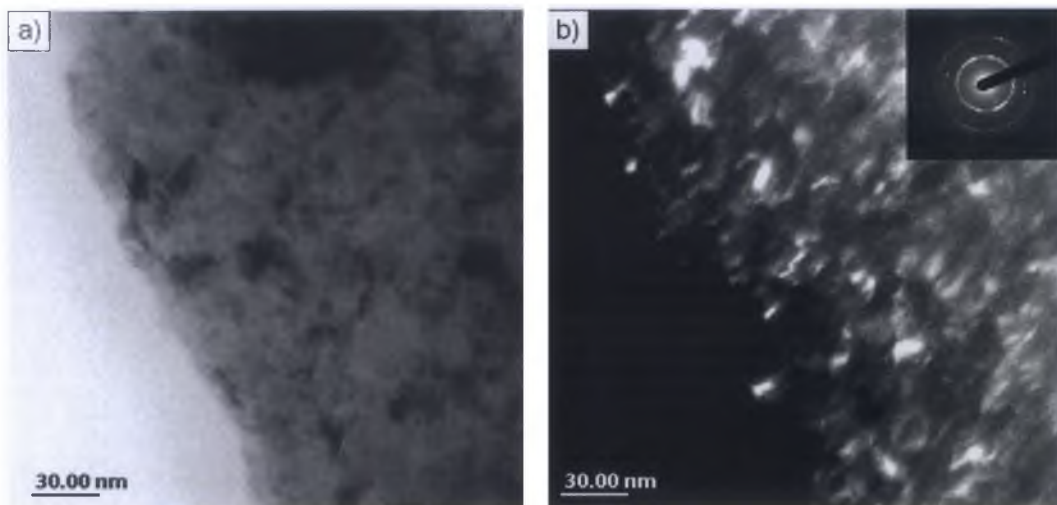
Wyznaczone wszystkimi metodami wielkości krystalitów dla NiAl i FeAl mieściły się w zakresie odpowiednio: 22÷28 nm i 13÷14 nm, a zniekształcenia sieciowe odpowiednio: 0,24%÷0,43% i 0,15%÷0,16%.

Otrzymane wartości zniekształceń sieciowych fazy NiAl przy użyciu wyłącznie z danych metody Rietvelda oraz równoległego stosowania metod Rietvelda i Toraya, są takie same. Natomiast naprężenia drugiego rodzaju uzyskane z wartości otrzymanych metodą Toraya, miały wartość dwukrotnie większą i wynosiły 0,49%. Należy podkreślić, iż dla aluminidku niklu obserwuje się znaczne rozrzucenie punktów na wykresie Williamsona-Halla (rys. 32), co wynikać może z anizotropii kształtu krystalitu. Różnica w otrzymanych wartościach zniekształceń sieciowych wynika z korzystania w metodzie Rietvelda z analitycznego opisu szerokości połówkowej (U, V, W), podczas gdy w procedurze PRO-FIT każdy refleks opisany jest indywidualnie. Wpływa to bezpośrednio na położenia punktów na wykresie względem linii regresji oraz determinuje kąt nachylenia prostej. Potwierdzają to wykresy zależności $\beta \cos \theta / \lambda = f(\sin \theta)$, na których w przypadku wyników z metody Rietvelda obserwuje się, w przeciwieństwie do danych z Toraya, liniowe ułożenie punktów na krzywej regresji (rys. 34-35). Dla faz mikrokryształicznych nie podano wartości D i $\langle \Delta a/a \rangle$ ze względu na ograniczenia metody Williamsona-Halla.

Otrzymane metodami rentgenowskimi wartości wielkości krystalitów faz NiAl i FeAl zostały zweryfikowane przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego.



Rys. 37. Obrazy TEM dla próbki NiAl zarejestrowane a) w jasnym polu, b) w ciemnym polu wraz z elektronogramem



Rys. 38. Obrazy TEM dla próbki FeAl zarejestrowane a) w jasnym polu, b) w ciemnym polu wraz z elektronogramem

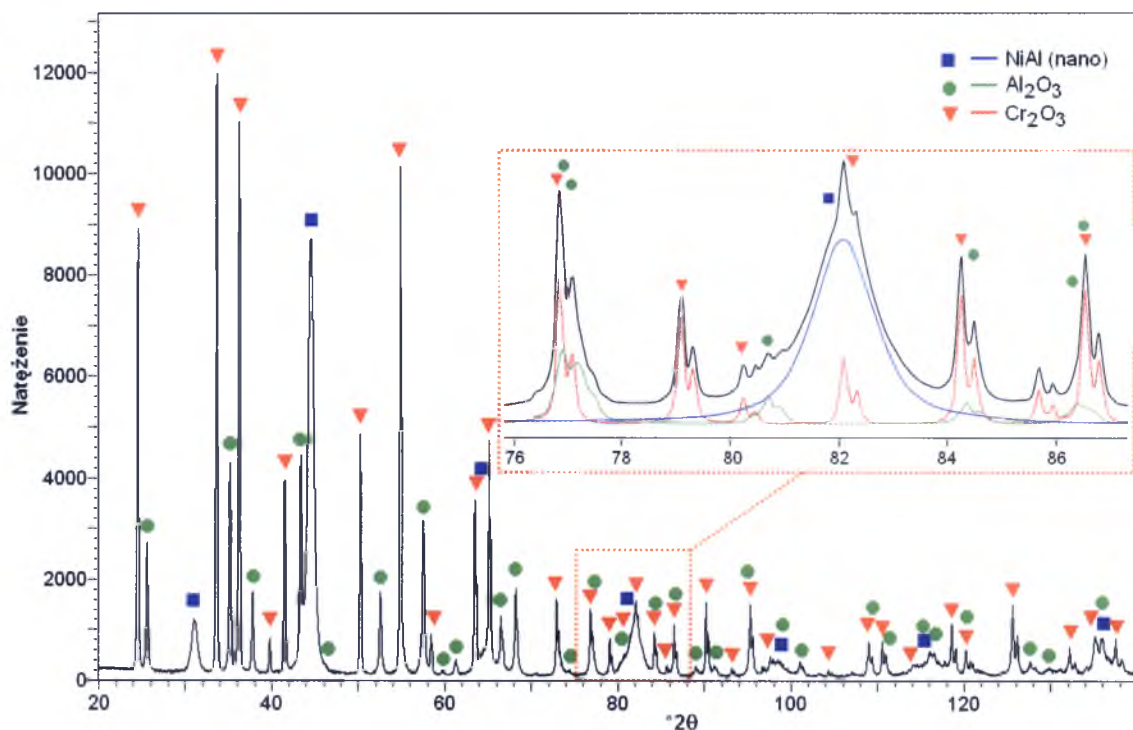
W wyniku przeprowadzonych pomiarów na obrazach w ciemnym polu stwierdzono, iż rozmiar krystalitów nanokrystalicznej fazy NiAl mieści się w zakresie $15 \div 40$ nm (rys. 37.), przy czym największą ich ilość odnotowano w zakresie $20 \div 30$ nm. Natomiast w przypadku nanokrystalicznego aluminidku żelaza największą ilość krystalitów występowała w wymiarze ~ 15 nm, dla minimalnych i maksymalnych wartości z zakresu $15 \div 25$ nm (rys. 38).

Mając na uwadze założenie, że zadaniem pracy jest określenie możliwości zastosowania programu PRO-FIT jako metody wspomagającej opis modelu teoretycznego w procedurze Rietvelda stwierdzono, że opisana korelacja pomiędzy obiema metodami jest wystarczająca do akceptacji jej jako początkową. Wyraźnie widać, iż równoległe stosowanie metod Rietvelda i Toraya daje dokładniejsze wyniki aniżeli stosowanie tylko metody Rietvelda. Pozwala to na stwierdzenie, iż stosowanie wymienionej procedury okazuje się pomocne do analizy materiałów nanometrycznych w zakresie oszacowania wielkości krystalitów oraz zniekształceń sieciowych.

11.4. Testowe mieszaniny wielofazowe

Wnioski uzyskane dla testowych próbek jednofazowych wykorzystano podczas analizy wielofazowych mieszanin testowych. Próbki 1-14 zostały w celu sprawdzenia wspomnianych wniosków poddane analogicznemu trybowi postępowania jak materiały jednofazowe.

Na rys. 39 przedstawiony jest dyfraktogram mieszaniny oznaczonej jako 2, zawierającej trzy fazy w tym jedną nanometryczną. Widoczna jest duża złożoność dyfraktogramu jako wynik obecności niżej symetrycznych faz (Al_2O_3 i Cr_2O_3). Na powiększonym fragmencie widać jak nakładają się refleksy od poszczególnych faz (linie koloru czerwonego, zielonego i niebieskiego) i jak wpływają one na kształt zarejestrowanych profili linii dyfrakcyjnych (linia czarna).

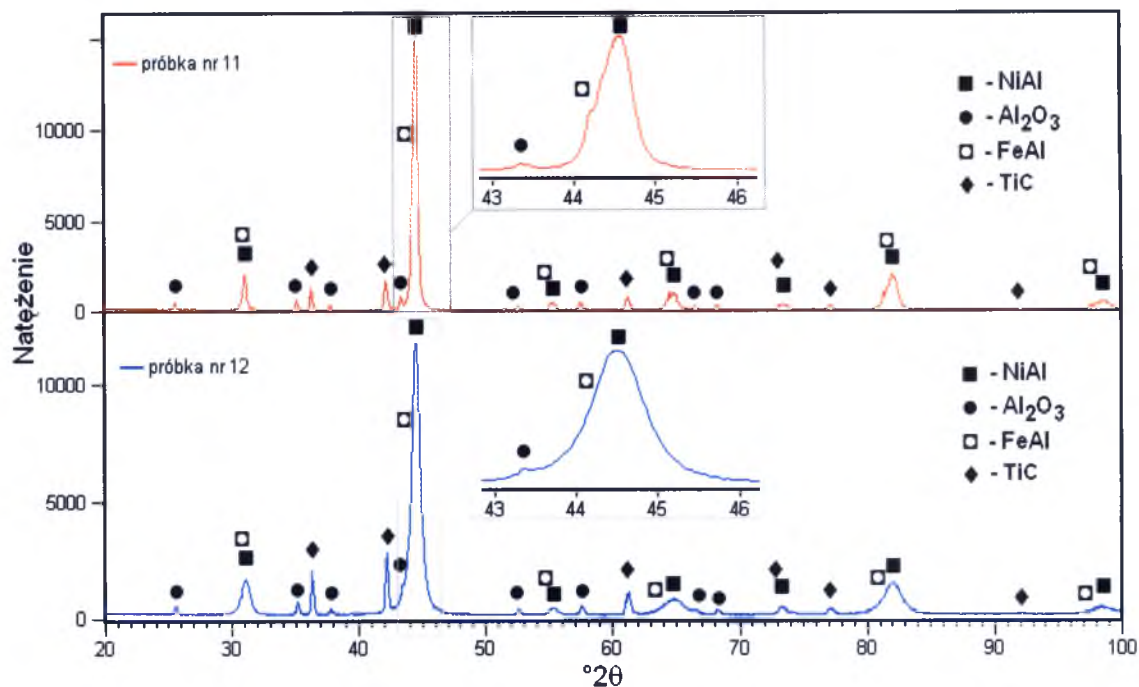


Rys. 39. Dyfraktogram od mieszaniny testowej nr 2

Widoczne jest zaburzenie profilu linii dyfrakcyjnych w przypadku nakładania się refleksów od poszczególnych faz. Szczególnie podkreślić należy tutaj superpozycję linii NiAl i Cr_2O_3 z maksimum położonym przy $82^\circ 2\theta$ oraz Al_2O_3 i Cr_2O_3 przy $77^\circ 2\theta$.

Otrzymane wyniki z części dotyczącej testowych próbek jednofazowych (podrozdziały 11.3.2.1. i 11.3.2.2.) wykazały, że niestechiometria oraz nanometryczny rozmiar krystalitów utrudniają poprawną analizę dyfraktogramów od materiałów zawierających fazy ceramiczne i międzymetaliczne, o krystalitach w skali mikro i nanometrycznej. Z obserwacji krzywych różnicowych wynikało, że największe trudności polegają nie tylko na przesunięciu refleksów od pozycji katalogowych ale również i we wzroście szerokości połówkowej refleksów. Jest to wynikiem zmniejszenia rozmiaru krystalitów do skali nanometrycznej, podczas gdy refleksy od faz mikrokryształicznych pozostają dużo węższe. Szczególnie interesujące w tym kontekście są przypadki próbek o numerach 11÷14.

Na rys. 40 zestawiono dyfraktogramy od dwóch testowych mieszanin (nr 11 i 12) zawierających dwie fazy międzymetaliczne i dwie ceramiczne. Mieszaniny zawierają po 70,0 % wag. NiAl oraz po 10,0 % wag. FeAl, Al_2O_3 i TiC.



Rys. 40. Zestawienie dyfraktogramów od próbek 11 i 12

Różnica pomiędzy próbkami sprowadza się do zastosowania w mieszaninie 12 aluminidków niklu i żelaza w skali nanometrycznej, gdy w próbce 11 wszystkie składniki mieszaniny posiadają krystality w skali mikrometrycznej. Podobne zestawienie, różniące się tylko zawartością poszczególnych faz wykonano w przypadku dwóch innych próbek, a mianowicie 13 i 14. Obecność dwóch faz międzymetalicznych o takich samych grupach przestrzennych (B2) i zbliżonych parametrach sieciowych spowodowało silne nakładanie się linii dyfrakcyjnych od obu tych faz. Na powiększonym fragmencie z rys. 40 widoczne jest jak nakładają się refleksy od FeAl i NiAl. W przypadku faz mikrokryształicznych (linia czerwona z rys. 40) wyraźnie można zidentyfikować linie od tych faz. Natomiast na dolnym dyfraktogramie z rys. 40 (linia niebieska) w wyniku poszerzenia linii dyfrakcyjnych od faz nanometrycznych, znacznie utrudniona jest analiza takich dyfraktogramów. Dodatkowym utrudnieniem jest występowanie w każdej z próbek łącznie trzech faz niestechiometrycznych. Nakładanie refleksów oraz niestechiometria zawartych faz powoduje, że proces dopasowywania w metodzie Rietvelda jest utrudniony i może być prowadzony

niedokładnie, co prowadzić będzie do otrzymania fałszywego minimum, a więc i błędnych wyników.

Wszystkie próbki testowe w postaci mieszanin zostały poddane analogicznej analizie jak testowe materiały jednofazowe. W pierwszej kolejności wykonano analizę parametru sieci wyłącznie metodą Rietvelda (tab. 11). Niestety dla żadnej z próbek zawierającej TiC (próbki 3-14) nie udało się wykonać pełnej, poprawnej analizy. Stało się tak ze względu na znaczne przesunięcie refleksów od pozycji katalogowych dla węgla tytanu. Podobną trudność lecz w mniejszym stopniu sprawiły niestechiometryczne aluminidki niklu i żelaza. W przypadku mieszanin testowych po podjętych różnych kombinacjach prób analizy, obserwowany jest dość wyraźny wzrost parametru „sample displacement”, który jest ściśle skorelowany z parametrami sieciowymi. W przypadku próbek wielofazowych taki wzrost niekorzystnie wpływa na parametry sieciowe pozostałych faz układu, powodując iż otrzymany parametr obciążony jest nieuzasadnioną korektą na poprawkę 2θ .

Uzyskane wyłącznie metodą Rietvelda wyniki (tab. 12) oznaczeń wielkości krystalitów i zniekształceń sieciowych różniły się zasadniczo od wyników przedstawionych w tabeli dla materiałów jednofazowych (tab. 10). Przykładem niech będzie próbka nr 12, w której po analizie wyłącznie przy użyciu metody Rietvelda, uzyskano wartości wielkości krystalitów dla NiAl i FeAl odpowiednio 18 nm oraz 45 nm, wobec jednofazowych próbek testowych, odpowiednio: 25 nm i 14 nm. Podobne zaburzenia zaobserwowano dla próbki 14. Dla mieszanin testowych, gdzie obok faz mikrokryształicznych obecna była jedna faza nanometryczna NiAl, również stwierdzono nieprawidłowe wartości D . Dla fazy nanometrycznej NiAl wartość otrzymana z samej metody Rietvelda była rzędu 16 nm, gdzie rzeczywista wartość wynosi około 30 nm, również dla drugiej fazy nanometrycznej FeAl otrzymana wartość (45 nm) różniła się od rzeczywistej (13 nm). Pod wpływem nakładania się poszerzonych linii dyfrakcyjnych od nanometrycznego NiAl i FeAl, na dopasowywanych wg. danych katalogowych dyfraktogramach wynikowych z metody Rietvelda widoczne jest, jak dominująca faza aluminidku niklu „wchłonęła” drugi nanometryczny aluminidek żelaza. Tak więc kosztem FeAl, o refleksach w bezpośrednim sąsiedztwie refleksów od NiAl nastąpiło zawyżenie wartości szerokości połówek. Takie zjawisko prowadzi do tego, że wielkość krystalitów „pasożytniczej” fazy jest mniejsza (tab. 12). Podobną tendencję odnotowano dla próbki 14 zawierającej również dwie fazy z krystalitami w skali nanometrów.

Metoda Toraya z procedurą PRO-FIT została zastosowana do analizy dyfraktogramów od wielofazowych mieszanin testowych. Rozdzielenie nakładających się linii umożliwiło wyznaczenie bardziej prawdopodobnych parametrów profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych wchodzących w skład dyfraktogramu, a przede wszystkim pozycji oraz szerokości połówkowej refleksów dyfrakcyjnych.

W oparciu o określone metodą Toraya położenia refleksów, wyznaczono wartości parametrów sieciowych przy użyciu funkcji ekstrapolacyjnej $a=f(\cos^2\theta)$ (tab. 11). Do oszacowania średniej wielkości kryształitów i zniekształceń sieciowych metodą Willamsona-Halla posłużyły wyniki dopasowywania dyfraktogramów procedurą PRO-FIT (tab. 12-13).

Bazując na wnioskach z podrozdziału 11.3.2. utworzono teoretyczny model struktury do metody Rietvelda w oparciu o dane uzyskane przy pomocy procedury PRO-FIT. W celu uzyskania optymalnych wyników w zakresie wyznaczania wartości D oraz $\langle\Delta a/a\rangle$ wykorzystano również dane $W_T=FWHM$ wyliczone procedurą PRO-FIT.

Z tak przygotowanym wstępnym modelem teoretycznym struktury, rozpoczęto udokładnianie wspomnianego modelu metodą Rietvelda. Podczas kolejnych procesów iteracyjnych dla wyjściowego modelu struktury modyfikowano w pierwszej kolejności parametry: czynnik skali, tło, punkt zerowy, parametry sieciowe, poprawka na przesunięcie próbki względem osi goniometru, asymetria linii dyfrakcyjnej. W dalszych etapach udokładniono pozostałe atrybuty: parametry obsadzeniowe, parametry tekstury, parametry izotropowe. Zastosowanie w każdej mieszaninie testowej wzorcowej fazy (Al_2O_3) pozwoliło na kontrolowanie jaki jest wpływ kolejnych etapów dopasowywania na zmianę parametru sieciowego. Proces analizy rozpoczynano od udokładniania korundu, co wyjaśniało nieprawidłowe zmiany w parametrze poprawki 2θ (DISP). Podczas rozpoczynania procesu udokładniania od fazy niestechiometrycznej zdarzały się przypadki błędnego opisanie parametru poprawki 2θ , co rzutowało w sposób bezpośredni na parametry komórki elementarnej. Wyniki analizy parametru sieciowego dla wybranych testowych mieszanin podano w tabeli 11.

Tabela 11. Zestawienie wartości parametrów sieciowych wyznaczonych metodą Rietvelda, metodą Toraya oraz łącznie stosowanymi metodami Rietvelda i Toraya dla wybranych mieszanin i próbek jednofazowych

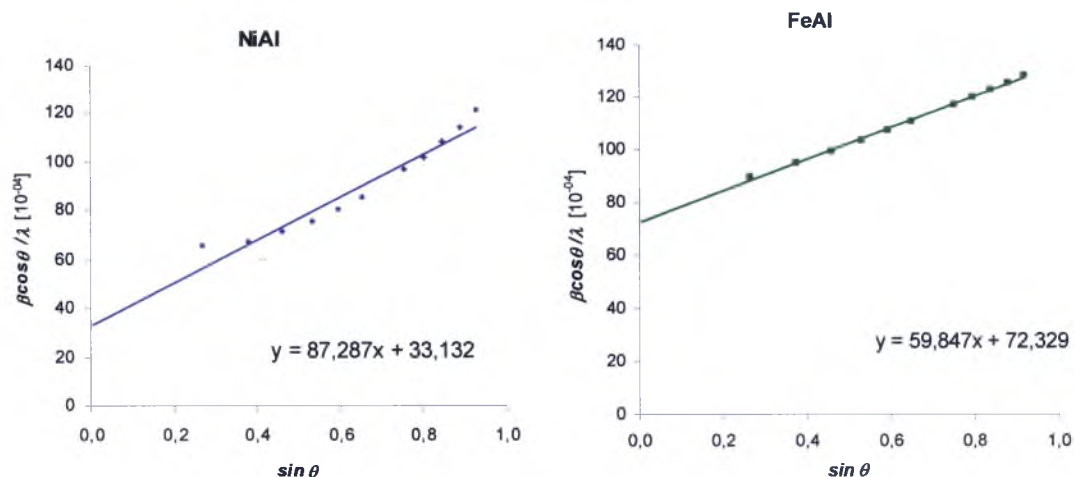
Próbka	Faza	Grupa Przestrzenna	Parametr sieciowy [nm]			
			Mieszaniny wielofazowe			Próbki jednofazowe
			Rietveld	Toraya PRO-FIT	PRO-FIT + Rietveld	PRO-FIT + Rietveld
1	NiAl	$Pm\bar{3}m$	$a_0 = 0,28785(4)$	$a_0 = 0,28779(4)$	$a_0 = 0,28774(4)$	$a_0 = 0,28771(4)$
	Al ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	$a_0 = 0,47588(7)$ $c_0 = 1,2986(2)$	$a_0 = 0,47577(7)$ $c_0 = 1,2976(2)$	$a_0 = 0,47605(7)$ $c_0 = 1,2984(2)$	$a_0 = 0,47577(7)$ $c_0 = 1,2988(2)$
	Cr ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	$a_0 = 0,49611(7)$ $c_0 = 1,3602(2)$	$a_0 = 0,49592(7)$ $c_0 = 1,35607(2)$	$a_0 = 0,49622(7)$ $c_0 = 1,3597(2)$	$a_0 = 0,49607(7)$ $c_0 = 1,3599(2)$
2	NiAl nano	$Pm\bar{3}m$	$a_0 = 0,28761(4)$	$a_0 = 0,28776(4)$	$a_0 = 0,28766(4)$	$a_0 = 0,28764(4)$
	Al ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	$a_0 = 0,47572(7)$ $c_0 = 1,2989(2)$	$a_0 = 0,47570(7)$ $c_0 = 1,2979(2)$	$a_0 = 0,47579(7)$ $c_0 = 1,2988(2)$	$a_0 = 0,47577(7)$ $c_0 = 1,2988(2)$
	Cr ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	$a_0 = 0,49592(7)$ $c_0 = 1,3596(2)$	$a_0 = 0,49617(7)$ $c_0 = 1,3610(2)$	$a_0 = 0,49592(7)$ $c_0 = 1,3597(2)$	$a_0 = 0,49607(7)$ $c_0 = 1,3599(2)$
5	NiAl nano	$Pm\bar{3}m$	$a_0 = 0,28781(4)$	$a_0 = 0,28774(4)$	$a_0 = 0,28767(4)$	$a_0 = 0,28764(4)$
	Al ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	$a_0 = 0,47582(7)$ $c_0 = 1,2991(2)$	$a_0 = 0,47569(7)$ $c_0 = 1,2991(2)$	$a_0 = 0,47583(7)$ $c_0 = 1,2994(2)$	$a_0 = 0,47577(7)$ $c_0 = 1,2988(2)$
	Cr ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	$a_0 = 0,49597(7)$ $c_0 = 1,3597(2)$	$a_0 = 0,49596(7)$ $c_0 = 1,3588(2)$	$a_0 = 0,49607(7)$ $c_0 = 1,3599(2)$	$a_0 = 0,49607(7)$ $c_0 = 1,3599(2)$
	TiC	$Fm\bar{3}m$	$a_0 = ????$	$a_0 = 0,42839(8)$	$a_0 = 0,42826(8)$	$a_0 = 0,42834(8)$
6	NiAl nano	$Pm\bar{3}m$	$a_0 = 0,28769(4)$	$a_0 = 0,28769(4)$	$a_0 = 0,28766(4)$	$a_0 = 0,28764(4)$
	Al ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	$a_0 = 0,47578(7)$ $c_0 = 1,2989(2)$	$a_0 = 0,47588(7)$ $c_0 = 1,2982(2)$	$a_0 = 0,47571(7)$ $c_0 = 1,2988(2)$	$a_0 = 0,47577(7)$ $c_0 = 1,2988(2)$
	Cr ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	$a_0 = 0,49588(7)$ $c_0 = 1,3601(2)$	$a_0 = 0,49624(7)$ $c_0 = 1,3580(2)$	$a_0 = 0,49602(7)$ $c_0 = 1,3597(2)$	$a_0 = 0,49607(7)$ $c_0 = 1,3599(2)$

	TiC	$Fm\bar{3}m$	$a_0 = ????$	$a_0 = 0,42842(8)$	$a_0 = 0,42830(8)$	$a_0 = 0,42834(8)$
13	NiAl	$Pm\bar{3}m$	$a_0 = 0,28775(4)$	$a_0 = 0,28766(4)$	$a_0 = 0,28768(4)$	$a_0 = 0,28771(4)$
	Al ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	$a_0 = 0,47580(7)$ $c_0 = 1,2990(2)$	$a_0 = 0,47589(7)$ $c_0 = 1,2976(2)$	$a_0 = 0,47585(7)$ $c_0 = 1,2986(2)$	$a_0 = 0,47577(7)$ $c_0 = 1,2988(2)$
	TiC	$Fm\bar{3}m$	$a_0 = ????$	$a_0 = 0,42844(8)$	$a_0 = 0,42828(8)$	$a_0 = 0,42834(8)$
	FeAl	$Pm\bar{3}m$	$a_0 = 0,28960(4)$	$a_0 = 0,28956(4)$	$a_0 = 0,28957(4)$	$a_0 = 0,28956(4)$
14	NiAl nano	$Pm\bar{3}m$	$a_0 = 0,28773(4)$	$a_0 = 0,28775(4)$	$a_0 = 0,28768(4)$	$a_0 = 0,28764(4)$
	Al ₂ O ₃	$R\bar{3}c$	$a_0 = 0,47579(7)$ $c_0 = 1,2987(2)$	$a_0 = 0,47590(7)$ $c_0 = 1,2989(2)$	$a_0 = 0,47583(7)$ $c_0 = 1,2981(2)$	$a_0 = 0,47577(7)$ $c_0 = 1,2988(2)$
	TiC	$Fm\bar{3}m$	$a_0 = ????$	$a_0 = 0,42849(8)$	$a_0 = 0,42833(8)$	$a_0 = 0,42834(8)$
	FeAl nano	$Pm\bar{3}m$	$a_0 = 0,28880(4)$	$a_0 = 0,28877(4)$	$a_0 = 0,28887(4)$	$a_0 = 0,28883(4)$

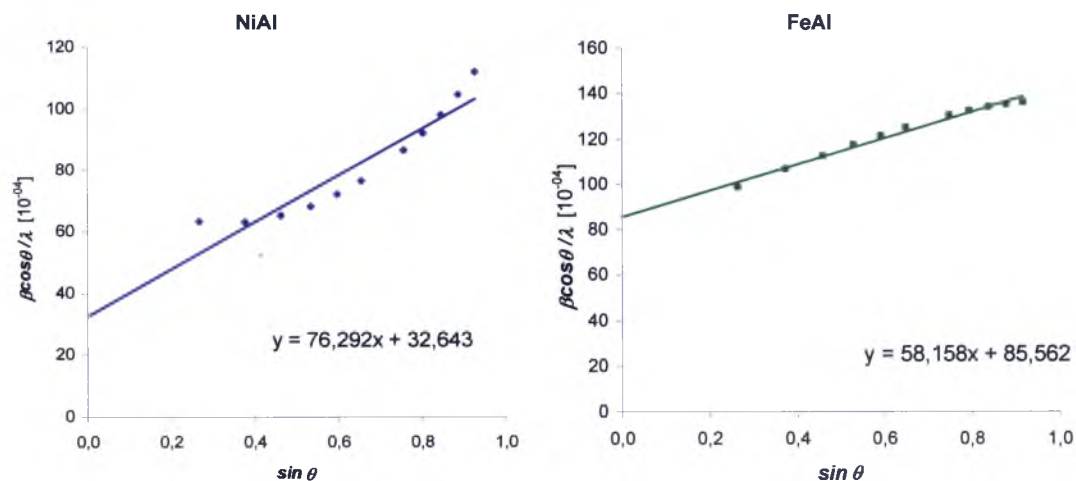
Zestawione w tabeli 11 wartości wskazują, że parametry sieciowe otrzymane dla mieszanin testowych przy użyciu połączonych metod Toraya i Rietvelda są zbliżone do wartości otrzymanych tą samą procedurą dla jednofazowych próbek testowych. Metoda Toraya dopasowywania profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych, również dała zbliżone rzeczywistym wartościom wielkości parametrów sieciowych. Największe różnice w analizowanym parametrze stwierdzono dla niżej symetrycznych ($R\bar{3}c$) faz Al₂O₃ i Cr₂O₃.

Uzyskane wyniki pokazują, iż stosując łącznie metody Toraya i Rietvelda możliwe jest wyznaczenie i udokładnienie parametrów komórki elementarnej w materiałach zawierających fazy niestechiometryczne.

Parametry szerokości połówkowej U , V , W (tab. 14) uzyskane metodą Rietvelda przy wykorzystaniu wstępnych danych z metody Toraya, wykorzystano do obliczenia wielkości kryształitów i oszacowania zniekształceń sieciowych metodą Willamsona-Halla, co obrazują przykładowe rysunki (rys. 41-42.). Uzyskane wartości wielkości kryształitów zestawione są w tabeli 12, a zniekształcenia sieciowe w tabeli 13.



Rys. 41. Wykresy zależności Willamsona-Halla oraz równanie prostej dla refleksów wyznaczonych z danych otrzymanych z łącznie stosowanych metod Rietvelda i Toraya dla nanometrycznych faz NiAl i FeAl z próbki 12



Rys. 42. Wykresy zależności Willamsona-Halla oraz równanie prostej dla refleksów wyznaczonych z danych otrzymanych z łącznie stosowanych metod Rietvelda i Toraya dla nanometrycznych faz NiAl i FeAl z próbki 14

Jak wynika z danych zamieszczonych w tabeli 12. wielkości krystalitów otrzymane dla mieszanin testowych z łącznie stosowanymi metodami Rietvelda i Toraya dały wynik porównywalny do tych otrzymanych dla próbek jednofazowych. Wniosek ten wskazuje na duże możliwości badawcze zaproponowanej procedury, jak również samej metody Rietvelda w zakresie wyznaczania wielkości krystalitów. W przypadku oszacowanych zniekształceń sieciowych wyniki otrzymane z metody Toraya są zbliżone do wartości otrzymanych dla próbek jednofazowych. Odnotowano jedno odstępstwo tj. dla nanometrycznego FeAl z próbki 12, otrzymana wartość jest około dwukrotnie większa od tej wyznaczonej dla jednofazowego testowego aluminidku.

Tabela 12. Zestawienie wartości wielkości krystalitów (*D*) faz nanometrycznych wyznaczonych metodą Rietvelda, metodą Toraya oraz łącznie stosowanymi metodami Rietvelda i Toraya dla wybranych mieszanin i próbek jednofazowych

Próbka	Faza	Grupa Przestrzenna	Wielkość krystalitów <i>D</i> [nm]			
			Mieszaniny wielofazowe			Próbki jednofazowe
			Rietveld	Toraya PRO-FIT	PRO-FIT + Rietveld	PRO-FIT + Rietveld
2	NiAl nano	Pm $\bar{3}$ m	39(6)	30(5)	31(5)	25(4)
4	NiAl nano	Pm $\bar{3}$ m	35(5)	27(4)	29(4)	25(4)
12	NiAl nano	Pm $\bar{3}$ m	18	28(4)	30(5)	25(4)
	FeAl nano	Pm $\bar{3}$ m	45	13(2)	14(2)	14(2)
14	NiAl nano	Pm $\bar{3}$ m	19(3)	29(4)	24(4)	25(4)
	FeAl nano	Pm $\bar{3}$ m	38(6)	12(2)	14(2)	14(2)

Tabela 13. Zestawienie wartości zniekształceń sieciowych ($\langle \Delta a/a \rangle$) faz nanokrystalicznych wyznaczonych w oparciu o metody Rietvelda, Toraya oraz łącznie stosowanymi metodami Rietvelda i Toraya dla wybranych mieszanin i próbek jednofazowych

Próbka	Faza	Grupa Przestrzenna	Zniekształcenia sieciowe $\langle \Delta a/a \rangle$ [%]			
			Mieszaniny wielofazowe			Próbki jednofazowe
			Rietveld	Toraya PRO-FIT	PRO-FIT + Rietveld	PRO-FIT + Rietveld
2	NiAl nano	Pm $\bar{3}$ m	0,39(6)	0,43(6)	0,30(5)	0,26(4)
4	NiAl nano	Pm $\bar{3}$ m	0,35(5)	46(7)	0,28(4)	0,26(4)
12	NiAl nano	Pm $\bar{3}$ m	0,34(3)	0,44(7)	0,28(5)	0,26(4)
	FeAl nano	Pm $\bar{3}$ m	0,20(3)	0,14(2)	0,34(5)	0,16(2)
14	NiAl nano	Pm $\bar{3}$ m	0,29(3)	0,44(7)	0,29(4)	0,26(4)
	FeAl nano	Pm $\bar{3}$ m	0,38(6)	0,17(2)	0,22(3)	0,16(2)

Tabela 14. Zestawienie wartości parametrów U, V, W wyznaczonych połączonymi metodami Toraya i Rietveld oraz 100% i 80% wielkości parametru szerokości połówkowej $FWHM$ (W_T) z metody Toraya dla nanometrycznych faz z próbek 12 i 14

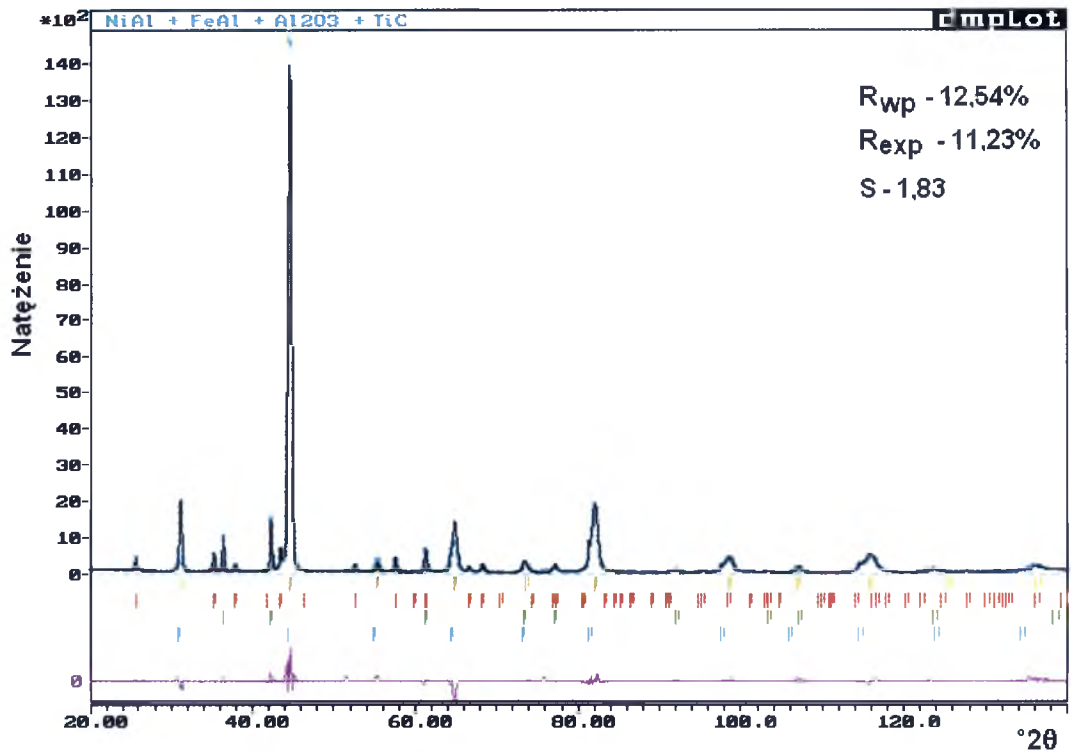
Próbka	Faza	Mieszankiny wielofazowe				
		Metoda Rietvelda			Metoda Toraya	
		U [°2θ]	V [°2θ]	W [°2θ]	$W_T=FWHM$ dla refleksu 110 [°2θ]	
					100%	80%
12	NiAl (nano)	1,73834	-0,73346	0,62519	0,728(1)	0,5824(1)
	FeAl (nano)	1,55071	0,13445	0,78463	0,923(3)	0,7384(2)
14	NiAl (nano)	1,59698	-0,91055	0,65211	0,728(1)	0,5824(1)
	FeAl (nano)	1,46023	0,83447	0,76512	0,923(3)	0,7384(2)

Najlepsze wyniki dopasowania teoretycznego modelu struktury do danych eksperymentalnych wraz z krzywymi różnicowymi uzyskane dla wybranych próbek (11-14) przedstawiono na rys. 43-46.

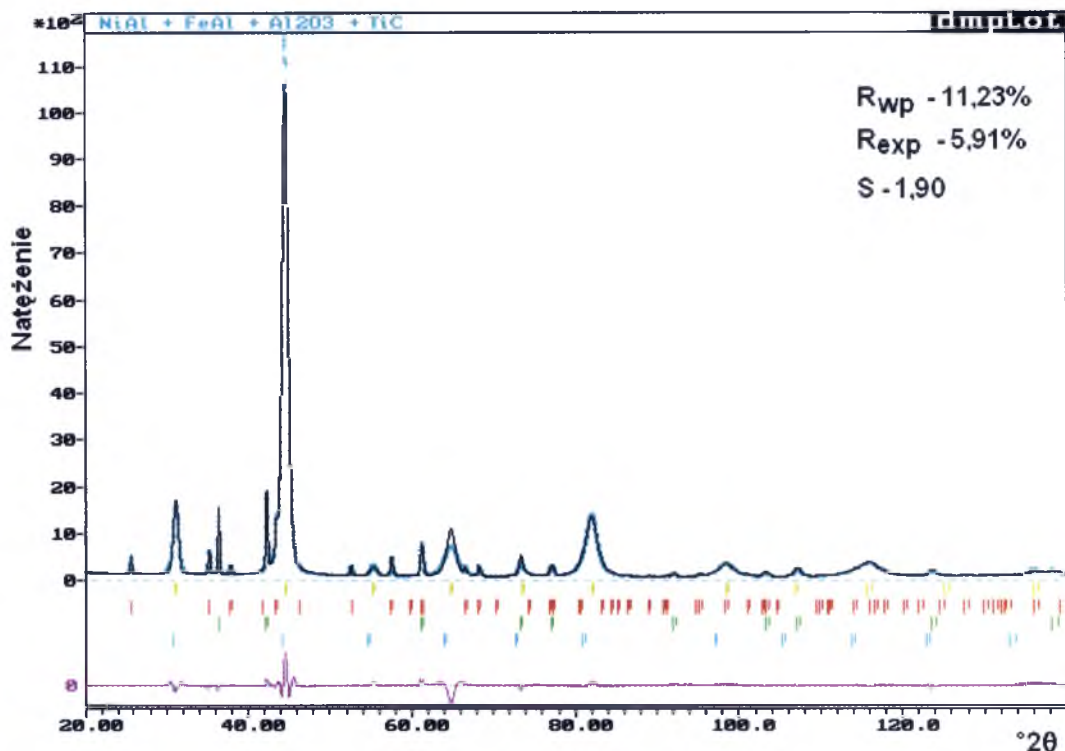
Podczas analizy metodą Rietvelda otrzymano dla wszystkich testowych mieszanin wartości współczynnika dopasowania R_{wp} w zakresie 9,13% -12,72%, a współczynnika jakości dopasowania S : 1,61 – 2,02, które wraz z ze współczynnikiem R_{exp} zestawiono w tabeli 16. Wartości te należy uznać za bardzo dobre przy uwzględnieniu, iż analizowane wielofazowe materiały obok fazy mikrokryształicznej zawierały również fazy nanometryczne.

Tabela 15. Zestawienie współczynników dopasowania w metodzie Rietvelda wspomaganej procedurą PRO-FIT dla mieszanin testowych, (graniczne wartości zacieniono)

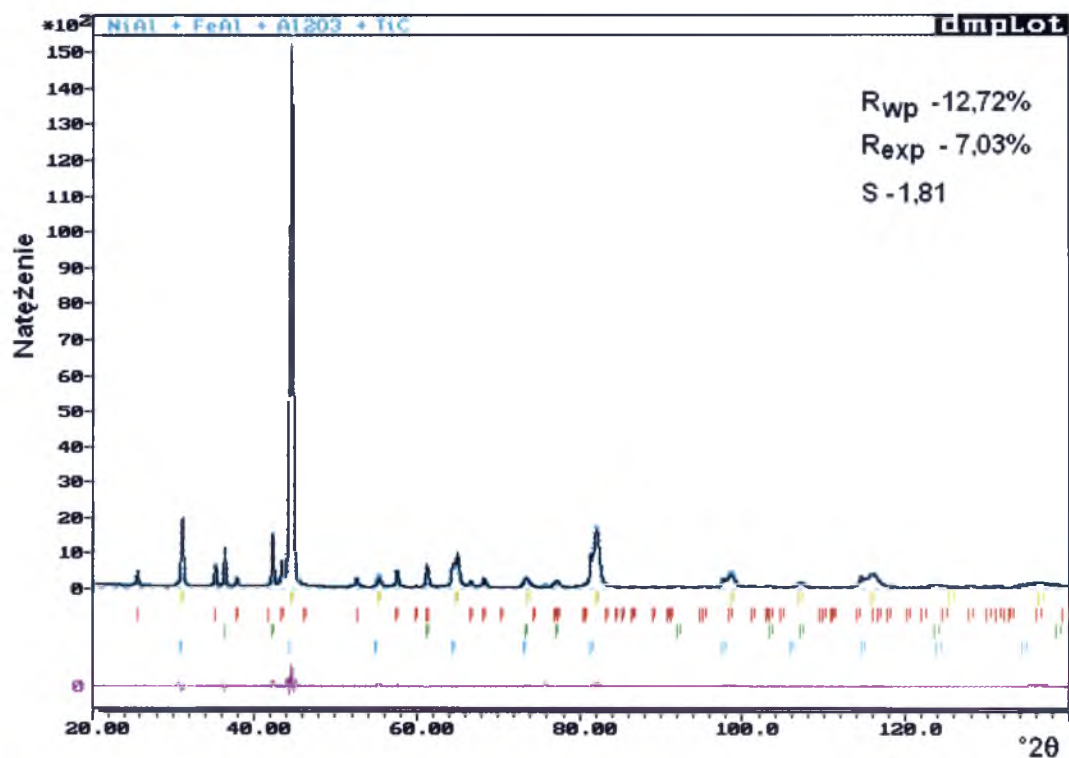
Para	Próbka	Współczynniki dopasowania		
		R_{wp} [%]	R_{exp} [%]	S
A	1	9,17	4,85	1,89
	2	9,13	4,52	2,02
B	3	11,77	7,31	1,61
	4	10,93	5,97	1,83
	5	10,23	5,14	1,99
	6	10,75	5,51	1,95
	7	12,51	5,51	1,95
	8	11,06	5,73	1,93
C	9	12,09	6,83	1,77
	10	9,68	5,15	1,88
D	11	12,54	6,85	1,83
	12	11,23	5,91	1,90
E	13	12,72	7,03	1,81
	14	10,98	5,72	1,92



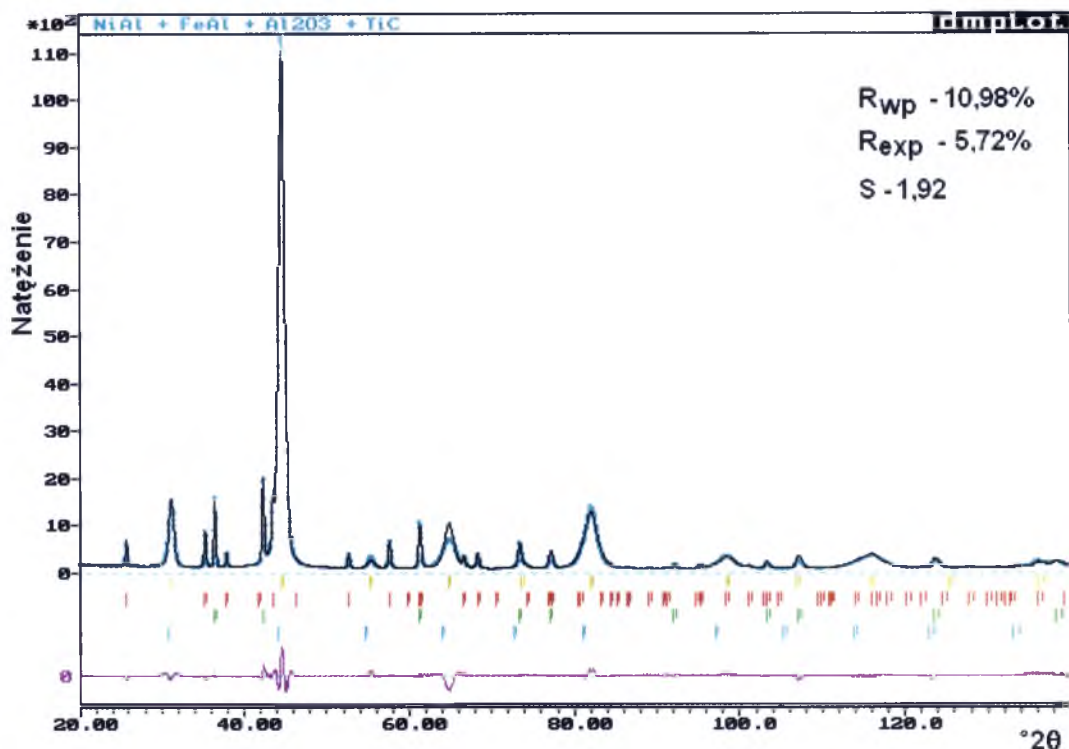
Rys. 43. Wynik analizy metodą Rietvelda wspomaganej procedurą PRO-FIT wraz z parametrami dopasowania dla mieszaniny testowej nr 1, fazy: mikrokryształiczne Al₂O₃, TiC, FeAl i NiAl



Rys. 44. Wynik analizy metodą Rietvelda wspomaganą procedurą PRO-FIT wraz z parametrami dopasowania dla mieszaniny testowej nr 12, fazy: mikrokrystaliczne Al₂O₃, TiC oraz nanokrystaliczne FeAl i NiAl



Rys. 45. Wynik analizy metodą Rietvelda wspomaganą procedurą PRO-FIT wraz z parametrami dopasowania dla mieszaniny testowej nr 13, zawierającej fazy mikrokrystaliczne Al₂O₃, TiC, FeAl oraz NiAl

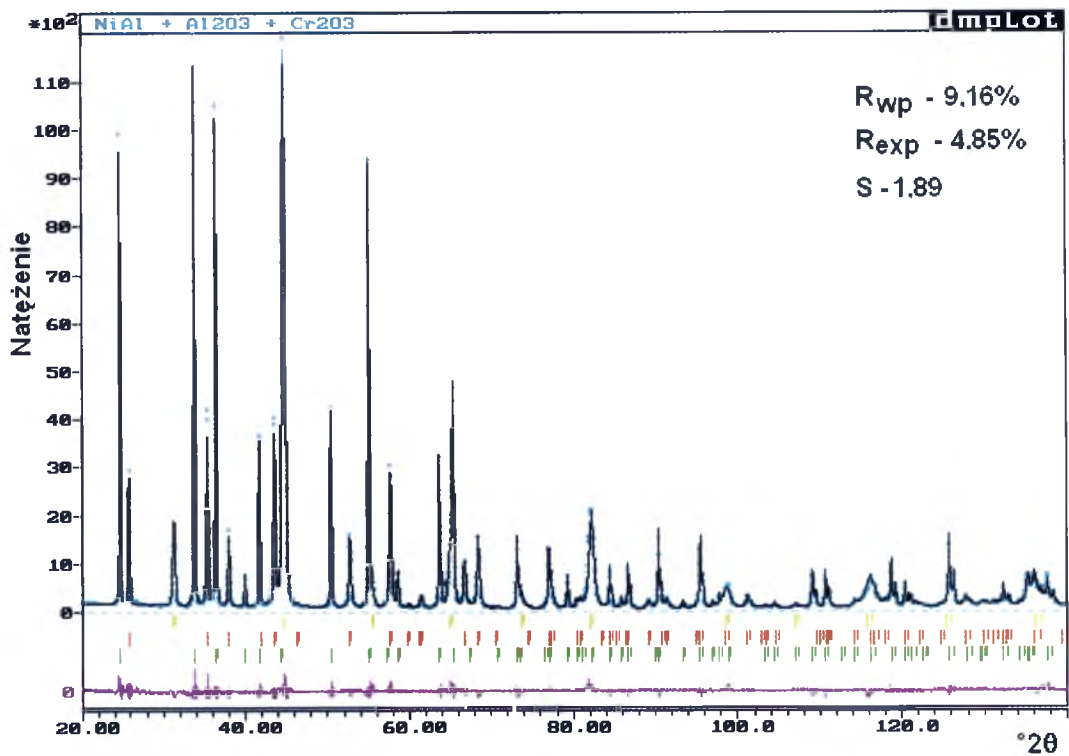


Rys. 46. Wynik analizy metodą Rietvelda wspomaganej procedurą PRO-FIT wraz z parametrami dopasowania dla mieszaniny testowej nr 14 zawierającej fazy: mikrokrystaliczne Al_2O_3 , TiC oraz nanokrystaliczne FeAl i NiAl

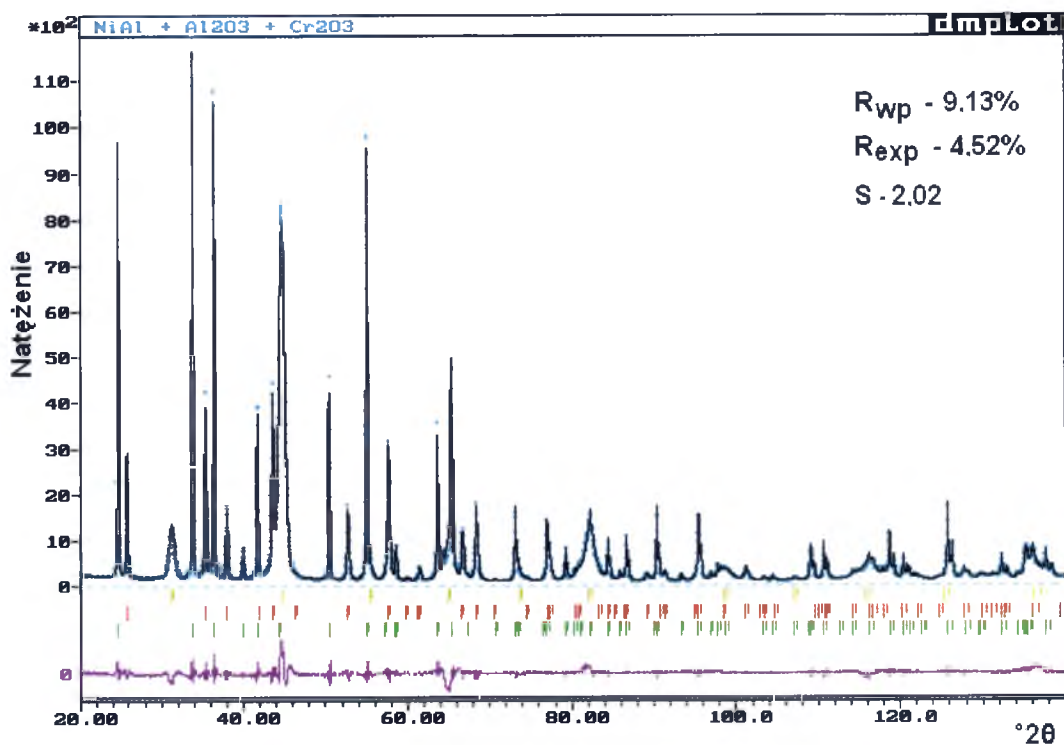
Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych analiz, można stwierdzić, że stosując łącznie metody Toraya i Rietvelda możliwe jest wyznaczenie i udokładnienie parametrów komórki elementarnej w materiałach zawierających fazy niestechiometryczne. Wspomaganie metody Rietvelda procedurą Toraya daje również dokładniejsze wyniki w zakresie oszacowania wielkości kryształitów i zniekształceń sieciowych, aniżeli stosowanie tylko metody Rietvelda, co pozwala na stwierdzenie, iż stosowanie wymienionej procedury okazuje się pomocne do analizy wielofazowych materiałów z fazami nanometrycznymi i mikrokrystalicznymi, często niestechiometrycznych.

11.5. Wpływ wielkości kryształitów na jakość dopasowania w metodzie Rietvelda

Jak wspomniano w rozdziale 9, część mieszanin testowych była przygotowywana tak, aby stanowiły pary A-E (tab. 2). Dla jednej naważki z pary stosowano fazę mikrometryczną NiAl plus dodatki w skali mikrometrycznej. Drugim składnikiem pary była mieszanina fazy nanometrycznej NiAl z mikrokrystalicznymi dodatkami. Miało to na celu sprawdzenie jak wpływa wielkość kryształitów na jakość dopasowania w metodzie Rietvelda.



Rys. 47. Wynik analizy Rietvela wraz z parametrami dopasowania dla mieszaniny testowej nr 1, zawierającej fazy mikrokrystaliczne Al_2O_3 , Cr_2O_3 oraz NiAl



Rys. 48. Wynik analizy Rietvela wraz z parametrami dopasowania dla mieszaniny testowej nr 2, zawierającej fazy mikrokrystaliczne Al_2O_3 , Cr_2O_3 oraz nanokrystaliczny NiAl

Podstawę do określenia jakości dopasowania dyfraktogramu teoretycznego do eksperymentalnego stanowił współczynnik jakości dopasowania S (34) oraz krzywe różnicowe. Przykładowe wyniki dopasowania Rietvelda wraz ze współczynnikami dopasowania obrazują rys. 47-48. Pochodzą one od próbek 1 i 2, zawierające po 1/3 udziału wagowego każdej fazy z: NiAl, Al₂O₃ i Cr₂O₃. Różnica pomiędzy nimi polega na zastosowaniu w pierwszej próbce, mikrokrystalicznego aluminidku niklu (rys. 47), natomiast w drugiej jest on w skali nanometrycznej (rys. 48). W Tabeli 15 zostały umieszczone współczynniki dopasowania dla wszystkich par.

Zaprezentowane w Tabeli 15 wyniki dla par A-E jednoznacznie wykazały, że udział fazy nanometrycznej powoduje pogorszenie współczynnika jakości dopasowania S . Potwierdzają to również obserwacje krzywych różnicowych, na których widoczne są największe odchylenia dla refleksów od nanometrycznego aluminidku niklu (żółte znaczniki). W każdej parze dla próbki z udziałem faz nanometrycznych obserwowany jest również spadek wartości R_{exp} (33). Wynika to z większej ilości punktów pomiarowych dla występującej fazy nanometrycznej.

11.6. Wpływ wielkości krystalitów na dokładność ilościowej analizy wielofazowych mieszanin metodą Rietvelda.

Dzięki zastosowaniu procedury połączenia metod Toraya i Rietvelda do analizy wielofazowych mieszanin możliwe było przeprowadzenie pełnej analizy strukturalnej. Użyte w mieszaninach fazy w skali nano i mikrometrycznej umożliwiły przeanalizowanie wpływu wielkości krystalitów na dokładność w określeniu ilościowego udziału poszczególnych faz [74]. Analiza ilościowa wykonywana była w oparciu o zależność wprowadzoną przez Hilla i Howarda (36). W tabelach 17-19 podano wyniki ilościowej analizy fazowej dla kilku reprezentatywnych próbek.

W wyniku przeprowadzonej ilościowej analizy fazowej mieszanin testowych 1 i 2 stwierdzono, iż maksymalny względny błąd dla tej pary wynosi 10%. Przy równomiernej zawartości mikrokrystalicznych faz (próbka 1) błąd ten nie przekracza 5%. Natomiast gdy jeden ze składników zostaje zmieniony na fazę nanometryczną, przy zachowaniu takich samych proporcji, obserwuje się pogorszenie dokładności (próbka 2). Błąd względny wzrasta ponad dwukrotnie dla nanometrycznej odmiany aluminidku niklu. Obliczona zawartość fazy NiAl w przypadku oby próbek jest zaniżona

w stosunku do ich rzeczywistego udziału w mieszaninie. W przypadku faz tlenkowych, dla korundu nie odnotowano wzrostu błędu, natomiast dla Cr_2O_3 widoczne jest pogorszenie dokładności.

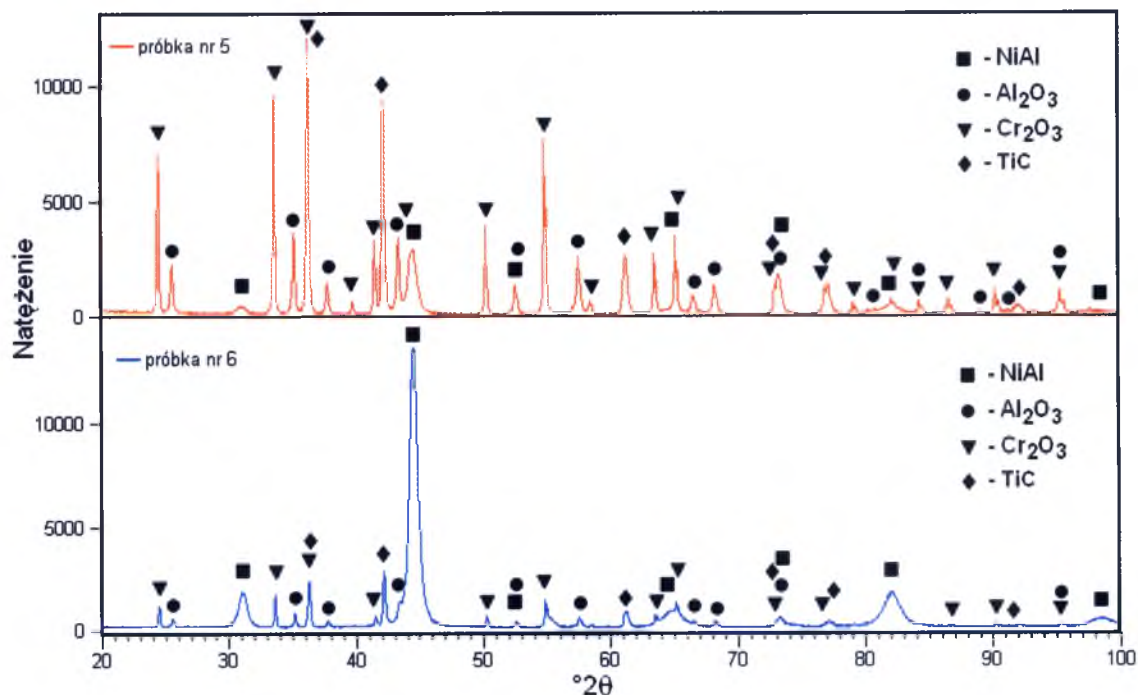
Tabela 16. Porównanie rzeczywistych i obliczonych zawartości faz wraz z błędami względnymi dla pary A (próbki 1 i 2)

Para	A					
Próbka	1			2		
	R	O	B	R	O	B
	[%wag]		[%]	[%wag]		[%]
NiAl (mikro)	33,3	32,0	4,0	—	—	—
NiAl (nano)	—	—	—	33,3	30,2	9,4
Al_2O_3	33,3	35,0	5,0	33,3	35,2	5,6
Cr_2O_3	33,3	33,0	1,0	33,3	34,6	3,8

R – Rzeczywista zawartość [% wag.], **O** – Obliczona zawartość [% wag.], **B** – Błąd względny [%]

Zanalizowano również możliwy błąd w ilościowym oznaczaniu udziałów (tab. 18) dla czterofazowych mieszanin testowych, zasadniczo różniących się zawartością poszczególnych składników (tab. 2). Na rys. 42 przedstawione jest zestawienie fragmentu dyfraktogramów od testowych czterofazowych mieszanin oznaczonych jako 5 i 6.

Mieszanina nr 5 została przygotowana tak, aby zawierała niewielki udział (11,8 % wag) nanometrycznej fazy aluminidku niklu. Pozostałą część mieszaniny stanowią fazy ceramiczne Al_2O_3 , Cr_2O_3 i TiC z zawartością odpowiednio: 35,2; 29,5 i 23,5 % wag. Natomiast próbka 6 została przygotowana tak, aby zawierała dużą ilość (76,9 % wag) nanokrystalicznego aluminidku niklu oraz po 7,7 % wag. korundu, tlenku chromu i węgliku tytanu w skali mikrokystalicznej. Takie zestawienie pozwoliło na obserwację zmian w dokładności ilościowego oznaczania udziałów dla znacznie różniących się składem mieszanin od tych samych składników.



Rys. 49. Zestawienie dyfraktogramów od próbek 5 i 6

Tabela 17. Porównanie rzeczywistych i obliczonych zawartości faz wraz z błędami względnymi dla próbek 5 i 6

Próbka	5			6		
	R	O	B	R	O	B
	[%wag]		[%]	[%wag]		[%]
NiAl (nano)	11,8	13,2	11,9	76,9	79,7	3,6
Cr ₂ O ₃	29,5	30,0	1,7	7,7	6,7	13,0
Al ₂ O ₃	35,2	36,0	2,3	7,7	7,1	7,8
TiC	23,5	20,8	11,5	7,7	6,5	15,6

R – Rzeczywista zawartość [% wag.], O – Obliczona zawartość [% wag.], B – Błąd względny [%]

Jak wynika z przedstawionych w tabeli 18 wyników, względny błąd wzrasta w miarę zmniejszania się udziału faz. Szczególnie dobrze jest to widoczne dla nanometrycznego aluminidku niklu. Dla pozostałych faz również odnotowano spadek dokładności gdy zmalała ich zawartość do 7,7% wag. Należy tutaj podkreślić, że największy wyznaczony błąd odnosił się do węgliku tytanu. Wynika to z trudności w prawidłowym opisanu natężeń refleksów od faz, których udział wagowy jest

stosunkowo niewielki. Podobnie jak dla mieszanin zestawionych w tabeli 17. najmniejszy błąd względny odnotowano dla tlenkowych faz ceramicznych, których nominalna zawartość oscylowała w granicach 30% wag.

W próbce 14 odnotowano znacznie większy błąd (~10%) podczas ilościowej analizy dla nanokrystalicznej fazy FeAl w stosunku do wartości wyliczonych dla mikrokryształicznej odmiany z próbki 13 (tab. 19). Obliczona wartość dla nanometrycznego aluminidku żelaza jest zaniżona wobec jej nominalnej zawartości. Dla faz NiAl w obu próbkach wyliczone zawartości są przeszacowane, przy czym w przypadku fazy nanometrycznej należy podkreślić dwukrotnie większy błąd względny. Natomiast dla faz TiC i Al₂O₃ w tej samej parze otrzymano porównywalne obliczone zawartości. Również otrzymany błąd jest na takim samym poziomie. Podobne wyniki dokładności ilościowej analizy fazowej metodą Rietvelda otrzymano dla próbek 11 i 12 (para D).

Tabela 18. Porównanie rzeczywistych i obliczonych zawartości faz wraz z błędami względnymi dla pary E (próbki 12 i 14)

Para	E					
Próbka	13			14		
	R	O	B	R	O	B
	[%wag]		[%]	[%wag]		[%]
NiAl (mikro)	62,5	63,9	2,2	—	—	—
NiAl (nano)	—	—	—	62,5	65,0	4,0
FeAl (mikro)	12,5	12,3	1,6	—	—	—
FeAl (nano)	—	—	—	12,5	11,3	9,6
Al ₂ O ₃	12,5	12,1	3,2	12,5	12,0	4,0
TiC	12,5	11,7	6,4	12,5	11,7	6,4

R – Rzeczywista zawartość [% wag.], **O** – Obliczona zawartość [% wag.], **B** – Błąd względny [%]

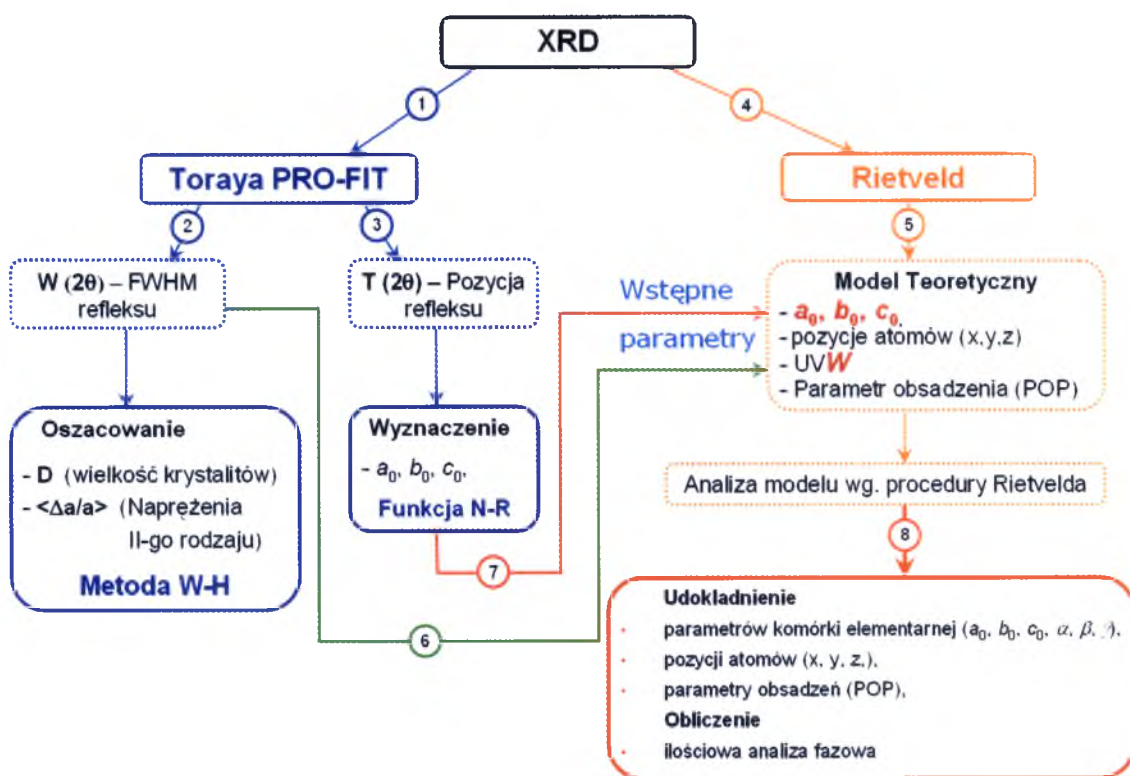
W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż przy zastosowaniu metody Rietvelda dokładność w ilościowej analizie maleje ze spadkiem zawartości faz. Przy zawartościach faz powyżej 30 %wag. dokładność jest rzędu 1-5% i maleje do 16% przy zawartościach rzędu 8-15 %wag [74].

Przy dużej zawartości faz (62,5 %wag. NiAl) wzrost dyspersji krystalitów do skali nanometrów spowodował dwukrotny spadek dokładności analizy ilościowej. W przypadku niewielkiej ilości FeAl (10-12,5 %wag) odnotowany, maksymalny spadek dokładności wzrósł trzykrotnie (para D-E). Wynika to, jak wspomniano wcześniej z dużego nakładania się linii dyfrakcyjnych od aluminidków, co może powodować trudności z prawidłowym określeniem natężenia dla FeAl. Dla próbek gdzie aluminidek żelaza występował w skali mikrometrycznej wyznaczony błąd nie przekracza 4% (tab. 16), podczas gdy dla nanometrycznej odmiany błąd wynosi ~10% (tab. 18). Dokładność wyznaczona dla korundu nie przekraczała 8%, natomiast dla niestechiometrycznego węgla tytanu maksymalny błąd wyniósł 15,8% (tab. 17).

Z przedstawionego zestawienia trudno znaleźć tendencję w przeszacowaniu lub też niedoszacowaniu zawartości faz, która wskazywałaby jakiego typu poprawki należałoby zastosować [74].

12. Procedura analizy wielofazowych materiałów przy łącznym wykorzystaniu metod Toraya i Rietvelda.

Po przeprowadzeniu analiz wszystkich próbek zaproponowano schemat procedury analizy dyfraktogramów od złożonych materiałów wielofazowych (rys. 50). Procedura analizy jest dwutorowa.



Rys. 50. Schemat procedury analizy połączonymi metodami Toraya i Rietvelda
W-H – metoda Willamsona-Halla,
N-R – funkcja Nelsona-Rileya.

Pierwszy tok postępowania rozpoczyna się zastosowaniem metody Toraya (①), która posiada duże znaczenie dla charakterystyki materiałów, dla których parametry komórki elementarnej, wielkości kryształitów i zniekształceń sieciowych są zasadniczymi parametrami struktury. I tak poprzez analizę profilu linii dyfrakcyjnych możliwe jest wyznaczenie szerokości połówkowej, którą to wartość wykorzystujemy w metodzie Willamsona-Halla do oszacowania wielkości kryształitów i naprężeń drugiego rodzaju (②), a z pozycji maksimum refleksu przy użyciu funkcji ekstrapolacyjnej Nelsona-Rileya wyznaczenie parametrów sieciowych (③).

Gdy w materiale znajdują się mikrokryształiczne i stechiometryczne fazy o znanej strukturze można zastosować drugi tok postępowania, stosując od razu metodę Rietvelda (④). Wówczas jako parametry wstępne modelu teoretycznego podajemy między innymi katalogowe wartości parametrów komórki elementarnej (⑤).

W złożonych przypadkach możliwe jest wykorzystanie danych otrzymanych z metody Toraya jako danych wstępnych w modelu teoretycznym. Dla szerokości połówkowej, jako parametr początkowy w modelu wejściowym metody Rietvelda należy podać 80% wartości *FWHM* dla najsilniejszej linii, o jak najniższych wskaźnikach *hkl*, wyznaczoną procedurą PRO-FIT Toraya (⑥).

W celu wprowadzenia parametrów sieciowych jako danych wejściowych do modelu teoretycznego należy zastosować dane wartości parametrów sieciowych określone funkcją ekstrapolacyjną Nelsona-Rileya $a_0=f(\cos^2\theta)$, wyznaczoną w oparciu o położenia refleksów dyfrakcyjnych wyznaczone metodą Toraya z procedurą dopasowywania profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych (⑦).

Przy tak połączonych metodach wykonujemy udokładnienie modelu teoretycznego wg. założeń metody Rietvelda (⑧).

13. Zastosowanie procedury łącznego stosowania metody Rietvelda i Toraya do analizy materiałów technicznych

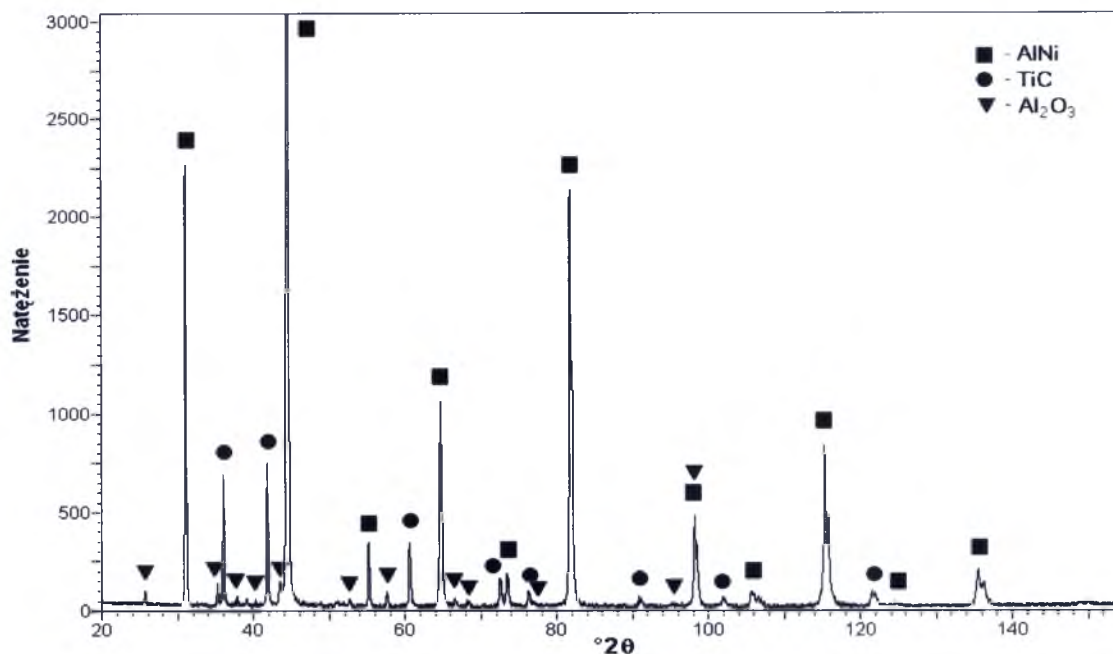
Zaproponowana procedura analizy złożonych dyfraktogramów została zastosowana do badań szerokiej grupy materiałów technicznych. Należały do nich materiały kompozytowe na bazie czystych faz międzymetalicznych (NiAl), wtórnych i pierwotnych roztworów stałych (FeAl(Cr), Ni(Cr)) [16-19,29-30,32]. Analizie wspomnianą procedurą poddane zostały również komercyjne wielofazowe materiały proszkowe bazujące na ZrO_2 i $BaFe_{12}O_9$ [5-6,23,36] oraz nanokrystaliczne tlenki magnezu otrzymane metodą zol-żel [15,38,130].

Jako przykład zastosowania zaproponowanej procedury do analizy materiałów technicznych, wybrano jako przykładowe dwa złożone materiały otrzymane w procesie samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Pierwszy z nich to kompozyt na bazie fazy międzymetalicznej NiAl modyfikowanej fazami ceramicznymi Al_2O_3 i węglikiem TiC, [16-17]. Otrzymane próbki, w celu uzyskania faz o różnym stopniu dyspersji zostały poddane procesowi wysokoenergetycznego mielenia w młynie typu Attritor. Drugim materiałem jest mieszanina zawierająca fazy: FeAl(Cr), Fe(Cr), FeO, Cr_7C_3 , Cr_3C_2 oraz TiC [18-19]. Należy podkreślić, iż ten materiał charakteryzował się znaczącą zawartością faz ceramicznych przy niewielkim udziale wyżej symetrycznych faz zawierających żelazo. Materiał ten został również poddany procesowi mielenia w młynie wysokoenergetycznym w tych samych warunkach jak materiał z pierwszej grupy.

13.1. NiAl + TiC + Al_2O_3

Przykładem obrazującym możliwości zastosowania metody Rietvelda wspomaganą procedurą Toraya jest kompozyt NiAl + TiC + Al_2O_3 otrzymany metodą SHS. W materiale tym na uwagę zasługuje wpływ wysokoenergetycznego mielenia na rozmiar krystalitów i ich anizotropię, oraz zmiana parametrów komórki elementarnej w wyniku mielenia.

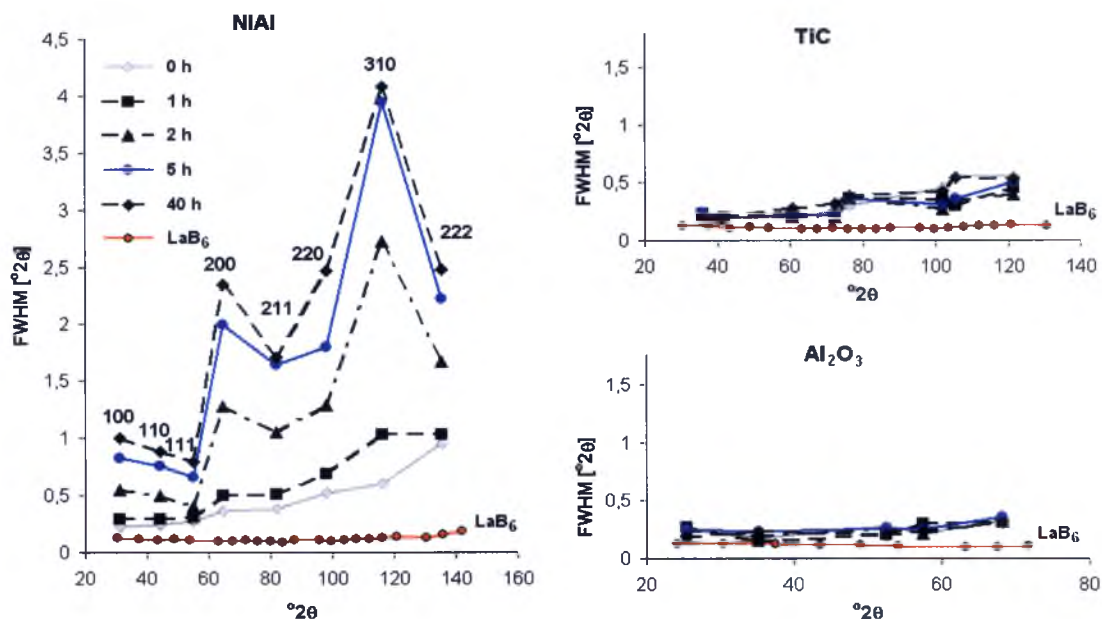
Na rysunku 51 widoczny jest fragment dyfraktogramu dla badanego materiału. Klasyczna analiza fazowa badanych materiałów wykazała, iż analizowany proszek zawiera: NiAl (ICDD PDF 20-0019), TiC (ICDD PDF 32-1383) oraz Al_2O_3 (ICDD PDF 10-0173) (rys. 51).



Rys. 51. Dyfraktogram $NiAl + TiC + Al_2O_3$ w stanie wyjściowym.

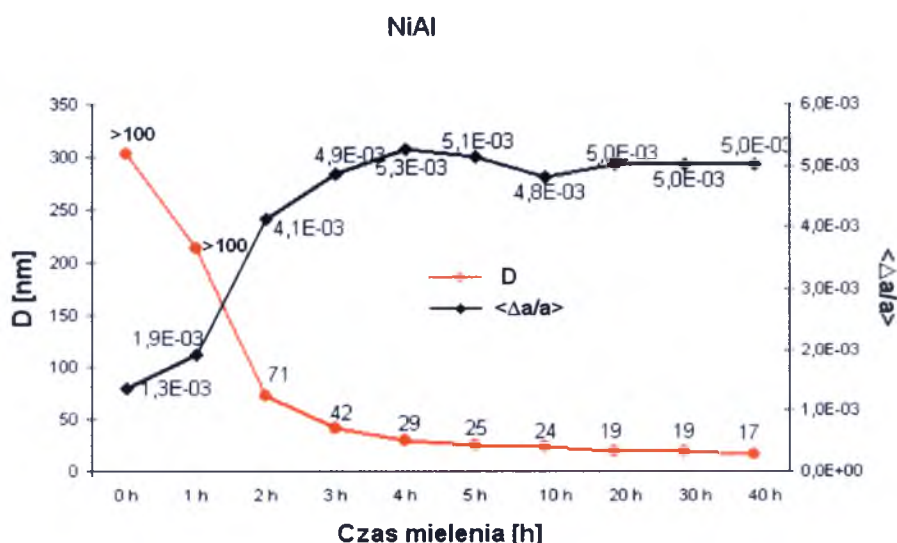
Zastosowanie procedury Toraya umożliwiło rozdzielenie nakładających się linii co umożliwiło wyznaczenie prawdopodobnych parametrów profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych wchodzących w skład dyfraktogramu, a przede wszystkim pozycji oraz szerokości połówkowej refleksów dyfrakcyjnych dla każdej z badanych faz.

Na przedstawionych wykresach z rys. 52 widoczne są zmiany szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnych faz $NiAl$, Al_2O_3 i TiC w funkcji kąta 2θ dla różnych czasów mielenia. Widoczny jest znaczny wzrost szerokości połówkowej w miarę upływu czasu mielenia aż do stabilizacji po 5 godzinach. Dalsze mielenie zasadniczo nie wpływa na wzrost szerokości połówkowej oraz na kształt krzywych, które zachowują taki sam charakter dla próbek po 5-ciu godzinach jak po maksymalnym czasie mielenia tj. po 40 godzinach. Na podkreślenie zasługuje obserwowany gwałtowny wzrost szerokości połówkowej refleksów dyfrakcyjnych o wskaźnikach 100 , w szczególności drugiego rzędu 200 oraz refleks 310 , jak również gładką zmianę szerokości połówkowej dla wzorcowego sześcioborku lantanu. Należy podkreślić, iż procedura dopasowywania pojedynczych linii dyfrakcyjnych PRO-FIT pozwoliła na śledzenie anizotropii kształtu krystalitu. Kolejne wykresy pokazują, że dla fazy węglika tytanu zmiany FWHM są niewielkie, a dla fazy Al_2O_3 zmiany wręcz są niezauważalne. Wynika stąd, iż największe trudności w analizie tej grupy materiałów będą nie z modyfikatorami, ale właśnie z fazą międzymetaliczną $NiAl$.



Rys. 52. Zmiana szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnych faz w funkcji kąta 2θ dla wybranych czasów mielenia

Korzystając z wyznaczonych procedurą PRO-FIT szerokości połówkowych oszacowano metodą Williamson-Halla wartości wielkości krystalitów (D) i naprężenia II-go rodzaju ($\langle \Delta a/a \rangle$) (rys. 53). Jako próbkę wzorcową eliminującą udział czynników aparaturowych zastosowano wzorec NIST SRM660a (LaB_6).



Rys. 53. Zmiana średniej wielkości krystalitów (D) i naprężenia II-go rodzaju $\langle \Delta a/a \rangle$ fazy NiAl dla różnych czasów mielenia

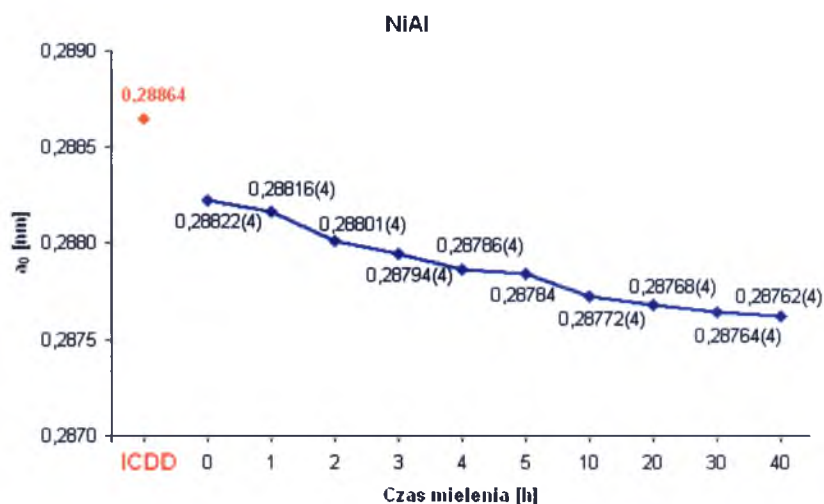
Otrzymane wartości wskazują na znaczną dyspersję fazy NiAl w stosunku do materiału wyjściowego, a także znaczne zniekształcenia drugiego rodzaju. Stwierdzono, że pod wpływem mielenia wielkość krystalitów fazy NiAl maleje do 17 nm po 40

godzinach mielenia, przy czym należy zauważyć, iż mielenie powyżej 4 godzin nie wprowadza już znaczącego zmniejszenia wielkości kryształitów. Natomiast wartości zniekształceń sieciowych stabilizują się po 3 godzinach mielenia osiągając średnio ~0,5% przy czym wartość ta dla stanu wyjściowego i po jednogodzinnym mieleniu wynosi odpowiednio 0,13% i 0,19%.

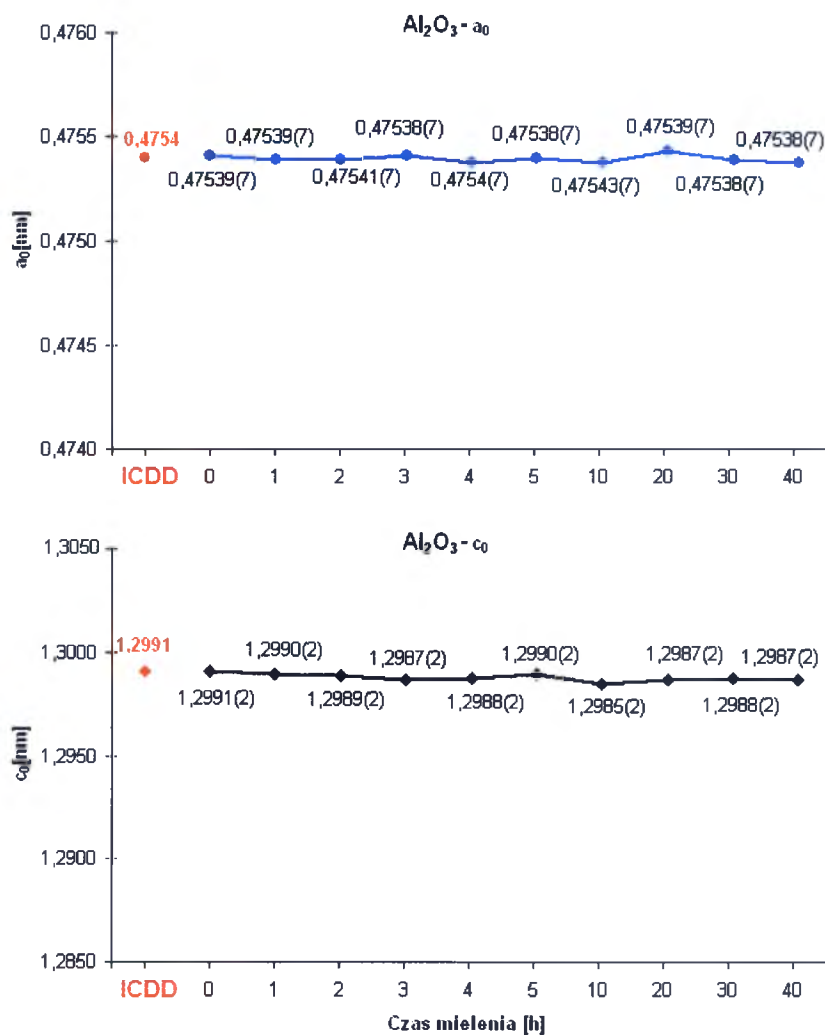
Wyznaczone metodą Toraya parametry szerokości połówkowej badanych faz pozwoliły nie tylko na wykorzystanie ich w metodzie Williamsona-Halla, ale również posłużyły do wprowadzenia ich jako parametry wejściowe do modelu teoretycznego w metodzie Rietvelda. Jako wstępne wartości parametru sieciowego przy tworzeniu wspomnianego modelu teoretycznego, wprowadzono wartości parametrów sieciowych wyznaczone funkcją ekstrapolacyjną $a=f(\cos^2\theta)$ w oparciu o określone metodą Toraya położenia refleksów. Z tak przygotowanym wstępnym modelem teoretycznym struktury, rozpoczęto udokładnianie wspomnianego modelu metodą Rietvelda.

Podczas kolejnych procesów iteracyjnych dla wyjściowego modelu struktury modyfikowano w pierwszej kolejności parametry: czynnik skali, tło, punkt zerowy, parametry sieciowe, poprawkę na przesunięcie próbki względem osi goniometru, asymetria linii dyfrakcyjnej. W dalszej części udokładniono pozostałe atrybuty: parametry obsadzeniowe, parametry tekstury, parametry izotropowe. Proces analizy rozpoczynano od udokładniania korundu, co pozwalało na prawidłowe ustalenie parametru poprawki 2θ (DISP). Wybrano korund, gdyż jest to faza o ściśle określonym składzie chemicznym w odróżnieniu od NiAl i TiC. W wyniku przeprowadzonych dopasowań metodą Rietvelda wyznaczono parametry sieciowe dla wszystkich składników kompozytu proszkowego. Zaprezentowane na rys. 54-56 krzywe pokazują wyniki analizy parametru sieciowego wraz z wartościami katalogowymi ICDD (czerwona czcionka) dla wszystkich faz w mieszaninie.

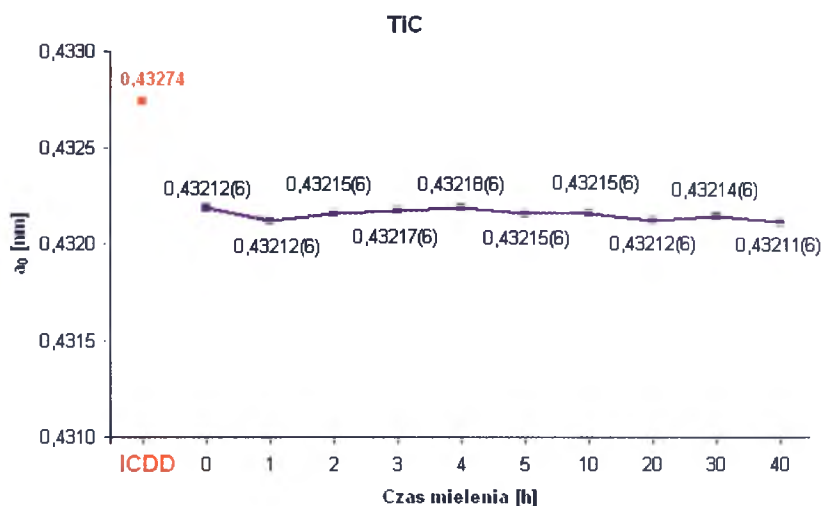
Otrzymane wyniki dla fazy międzymetalicznej NiAl pokazują, iż parametr sieciowy a_0 maleje prawie o jedną setną po czasie mielenia 40 h w stosunku do stanu wyjściowego. Jest to wynikiem zmniejszania się wymiarów komórki elementarnej pod wpływem wysokoenergetycznego procesu mielenia. W przypadku faz Al_2O_3 i TiC, charakteryzujących się większą twardością nie odnotowano znaczącej zmiany w wartościach parametrów sieciowych (rys. 55-56). Otrzymane wartości są praktycznie niezmiennione, mieszczące się w granicach błędów. Duże różnice między wartościami katalogowymi a uzyskanymi dla badanych faz wynikają z faktu, że NiAl i TiC mogą tworzyć wtórne roztwory stałe.



Rys. 54. Wpływ procesu wysokoenergetycznego mielenia na zmianę parametru sieciowego fazy NiAl z kompozytu NiAl + TiC + Al_2O_3 dla różnych czasów mielenia



Rys. 55. Wpływ procesu wysokoenergetycznego mielenia na zmianę parametru sieciowego fazy Al_2O_3 z kompozytu NiAl + TiC + Al_2O_3 dla różnych czasów mielenia



Rys. 56. Wpływ procesu wysokoenergetycznego mielenia na zmianę parametru sieciowego fazy TiC z kompozytu NiAl + TiC + Al₂O₃ dla różnych czasów mielenia

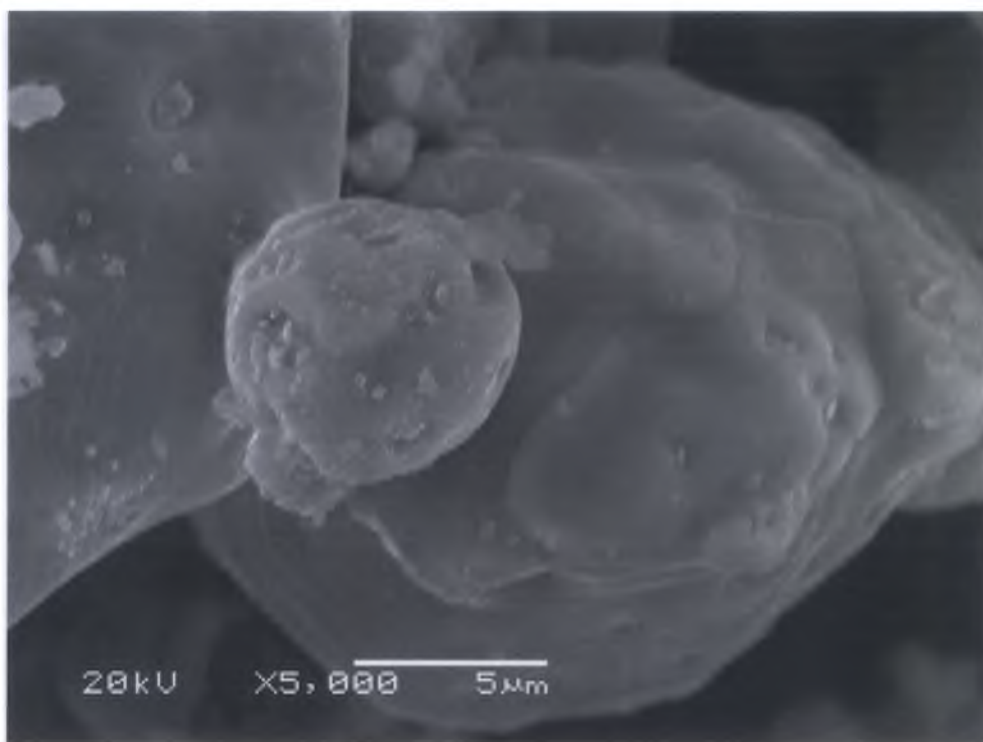
Dzięki analizie procedurą Rietvela przy wykorzystaniu danych startowych z metody Toraya, wyznaczono skład ilościowy poszczególnych faz dla materiału wyjściowego oraz dla próbek poddanych procesowi mielenia w młynie wysokoenergetycznym typu Atritor (tab. 19).

Tabela 19. Zmiany zawartości faz: NiAl, TiC, Al₂O₃ w % wag. dla różnych czasów mielenia

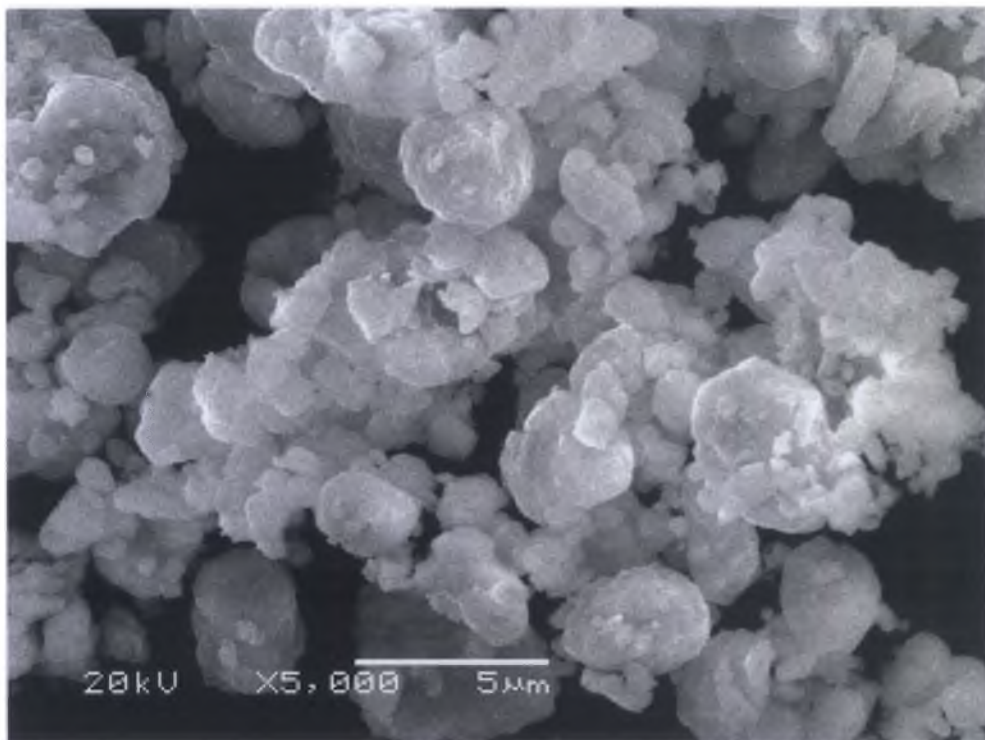
Faza Czas mielenia [h]	NiAl	TiC	Al ₂ O ₃
	% wag.	% wag.	% wag.
0	86(2)	10(1)	4,0(6)
1	87(2)	9(1)	4,0(6)
2	87(2)	9(1)	4,1(6)
3	86(2)	10(1)	4,0(6)
4	86(2)	10(1)	3,9(6)
5	85(2)	11(1)	4,2(6)
10	85(2)	11(1)	4,2(6)
20	84(2)	12(1)	4,3(6)
30	84(2)	12(1)	4,3(6)
40	84(2)	12(1)	4,3(6)

Z uwagi na skład materiału można przypuszczać, iż w trakcie procesu mielenia nie dochodzi do żadnych przemian fazowych i rzeczywista zawartość faz nie powinna ulegać zmianie. Potwierdzają to analizy jakościowe kolejnych próbek poddanych procesowi mielenia. Stwierdzono jednak, że w trakcie mielenia następuje nieznaczna zmiana zawartości poszczególnych faz w badanej próbce. Odnotowano niewielki przyrost udziału węgla tytanu, przy zmniejszającej się zawartości aluminidku niklu. Zawartość korundu pozostaje praktycznie na niezmiennym poziomie.

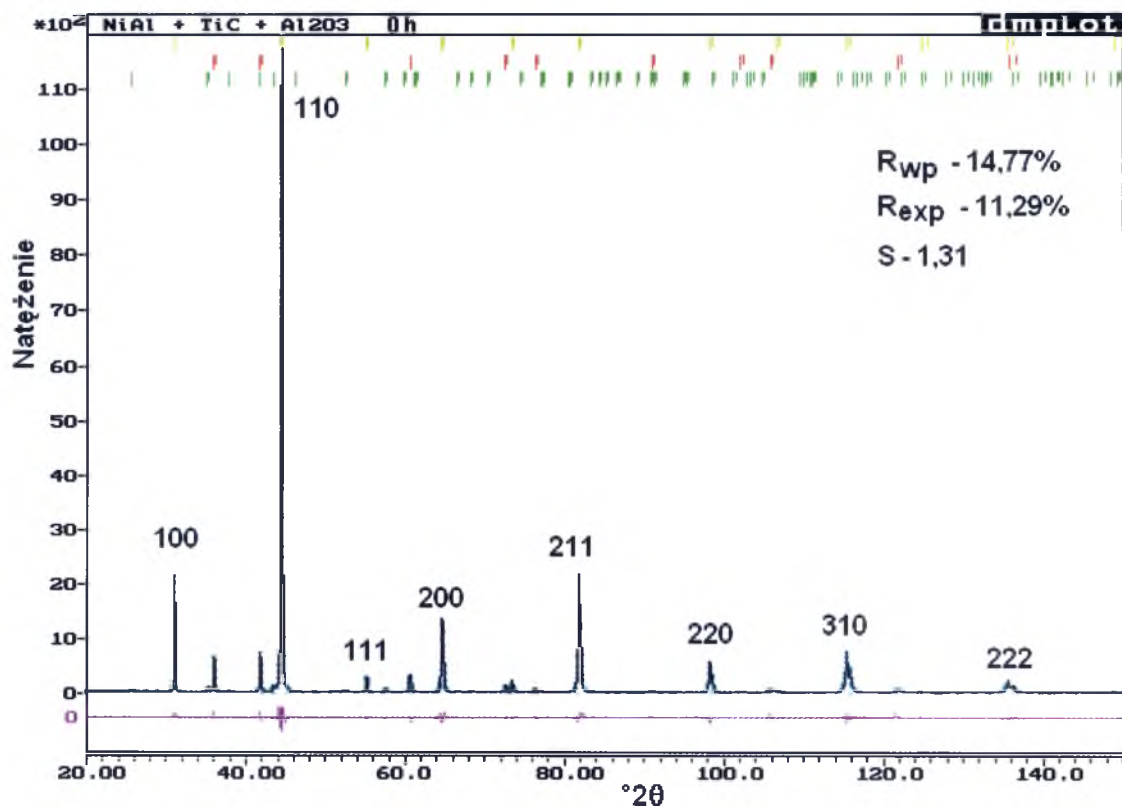
Wyjaśnieniem przyczyny takich mogą być zdjęcia morfologii uzyskane przy użyciu mikroskopii skaningowej. Obrazy SEM uzyskane dla próbki w stanie wyjściowym (rys. 57) pokazują kompozytowy spiek, gdzie osnową jest międzymetaliczna faza aluminidku niklu, z widocznymi zatopionymi lub osadzonymi na powierzchni ziarnami ceramiki (Al_2O_3 , TiC). Natomiast na kolejnych zdjęciach ujawnia się coraz drobniejsza morfologia spieku, aż do uzyskania drobnodispersyjnych pojedynczych ziaren lub konglomeratów, rzędu $1\div 3\mu\text{m}$ (rys. 58). Uzyskane wyniki wskazują, iż proces mielenia powoduje wzrost dyspersji w analizowanym materiale. Pozwala to na otrzymanie jako finalnego produktu mieszaniny faz o zbliżonych wielkościach ziaren oraz jego homogenizacji w całej objętości.



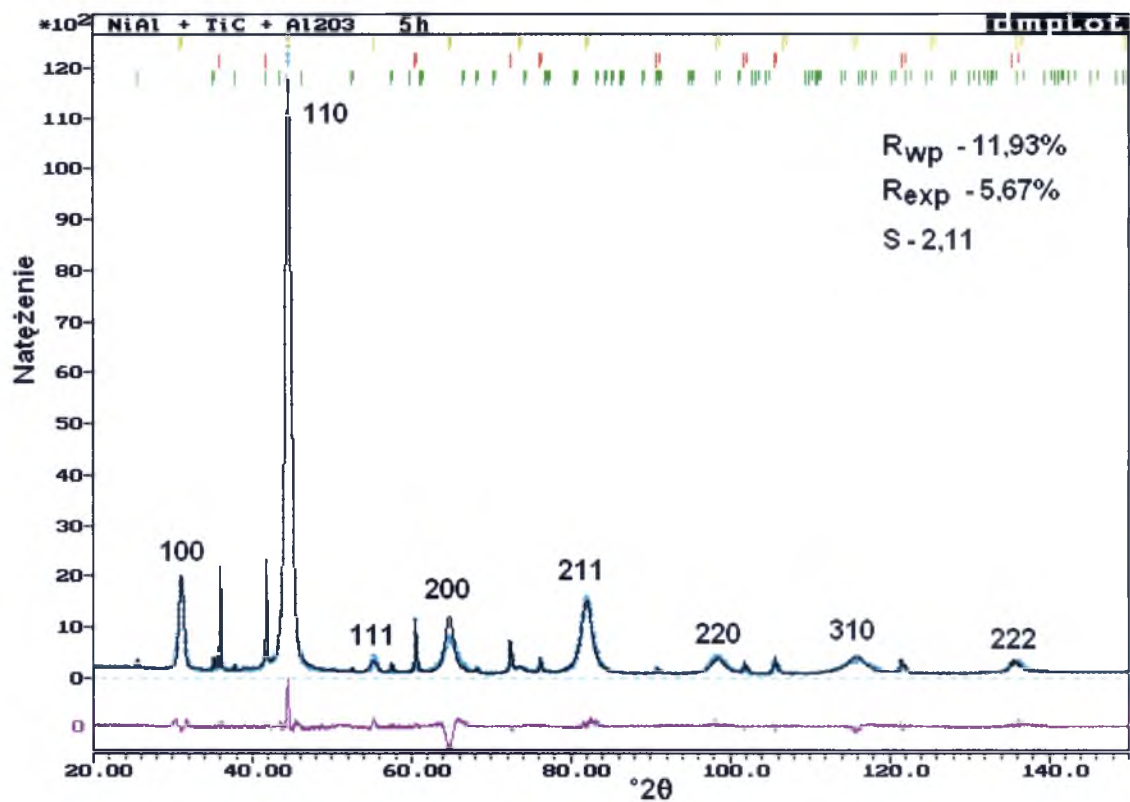
Rys. 57. Morfologia kompozytu proszkowego $\text{NiAl} + \text{TiC} + \text{Al}_2\text{O}_3$ w stanie wyjściowym



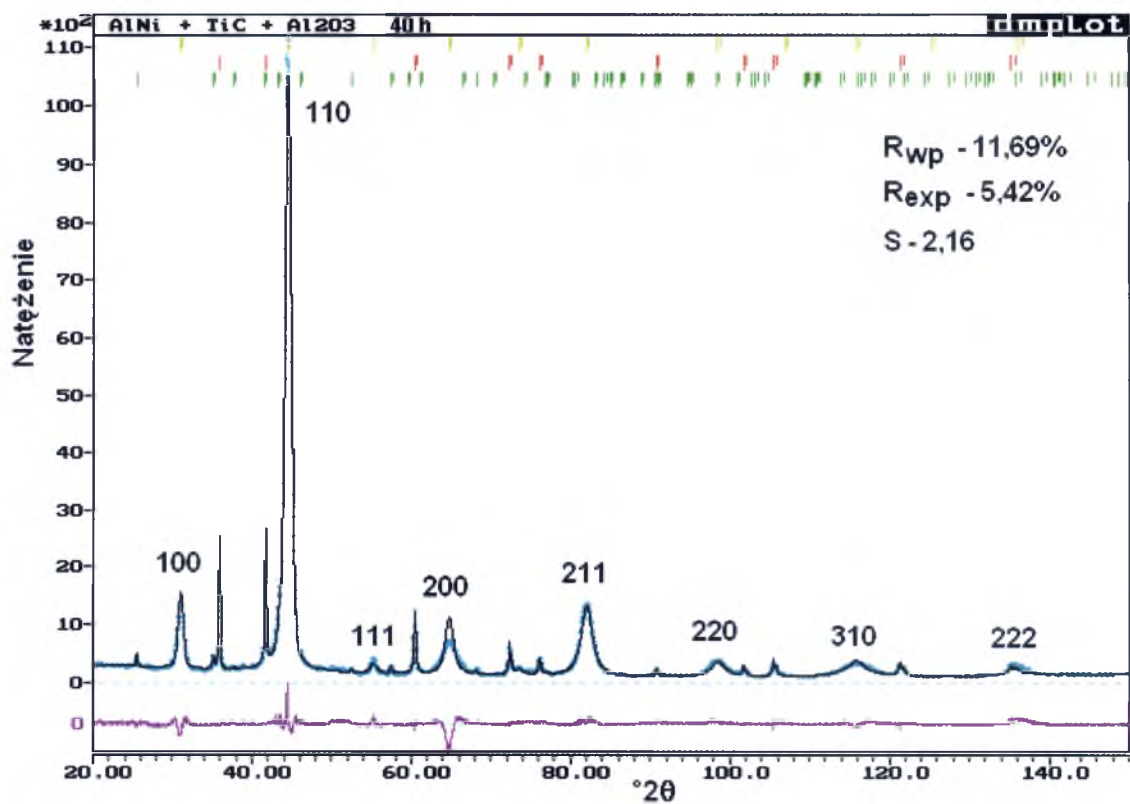
Rys. 58. Morfologia kompozytu proszkowego NiAl + TiC + Al₂O₃ po 40 godzinach mielenia



Rys. 59. Wynik analizy Rietvela dla kompozytu proszkowego NiAl + TiC + Al₂O₃ w stanie wyjściowym



Rys. 60. Wynik analizy Rietvela dla kompozytu proszkowego $\text{NiAl} + \text{TiC} + \text{Al}_2\text{O}_3$ po 5 godzinach mielenia



Rys. 61. Wynik analizy Rietvela dla kompozytu proszkowego $\text{NiAl} + \text{TiC} + \text{Al}_2\text{O}_3$ po 40 godzinach mielenia

Tabela 20. Zestawienie współczynników dopasowania z metody Rietvelda wspomaganej procedurą PRO-FIT dla próbek po różnych czasach mielenia

Czas mielenia [h]	Współczynniki dopasowania		
	R_{wp} [%]	R_{exp} [%]	S
0	14,77	11,29	1,31
1	15,02	9,04	1,66
2	14,30	6,87	2,08
3	13,45	6,36	2,11
4	12,35	5,83	2,12
5	11,93	5,67	2,11
10	12,34	5,70	2,16
20	11,68	5,41	2,16
30	11,69	5,42	2,16
40	11,69	5,42	2,16

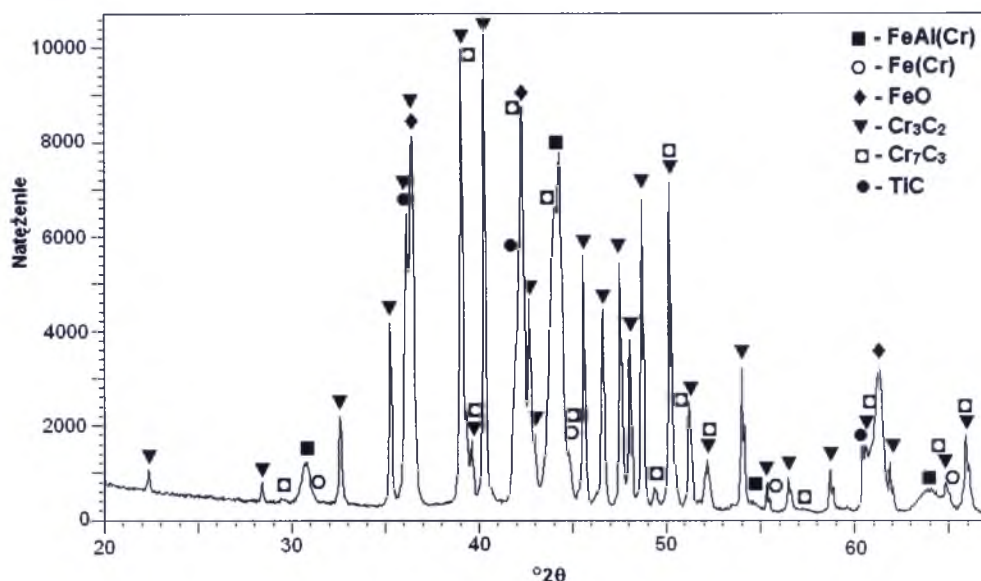
Uzyskane wartości współczynnika jakości dopasowania S maleją wraz z upływem czasu mielenia i zmieniają się w zakresie od 1,31 do 2,16 (tab. 20) (odpowiednio dla stanu wyjściowego i po 40 godzinach mielenia). Znaczący wpływ na pogorszenie jakości dopasowania dla próbek mielonych powyżej 3h miały refleksy 100, 200, 310 pochodzące od NiAl, ze względu na anizotropię ich szerokości połówkowych (rys. 52). Otrzymane wyniki jakości dopasowania (tab. 20) należy uznać za co najmniej zadowalające przy uwzględnieniu, iż dotyczy to analizy materiału złożonego z trzech faz, w tym jednej nanometrycznej.

13.2. FeAl(Cr) + Fe(Cr) + FeO + TiC + Cr₃C₂ + Cr₇C₃

Drugim materiałem technicznym poddanemu analizie strukturalnej zaproponowaną procedurą jest kompozyt otrzymany techniką SHS, poddany procesowi wysokoenergetycznego mielenia w celu uzyskania faz o różnym stopniu dyspersji. W materiale tym otrzymane fazy charakteryzują się niestechiometrią, powodującą przesunięcie refleksów dyfrakcyjnych z położenia katalogowych, co jest potęgowane procesem mielenia.

Klasyczna analiza fazowa badanych materiałów wykazała, iż analizowany proszek zawiera: FeAl(Cr) (ICDD PDF 33-0020 dla czystego FeAl), Fe(Cr) (ICDD PDF

33-0020 dla czystego Fe), FeO (ICDD PDF 6-0615), TiC (ICDD PDF 32-1383), Cr₃C₂ (ICDD PDF 35-0804) oraz Cr₇C₃ (ICDD PDF 36-1482) (rys. 61).



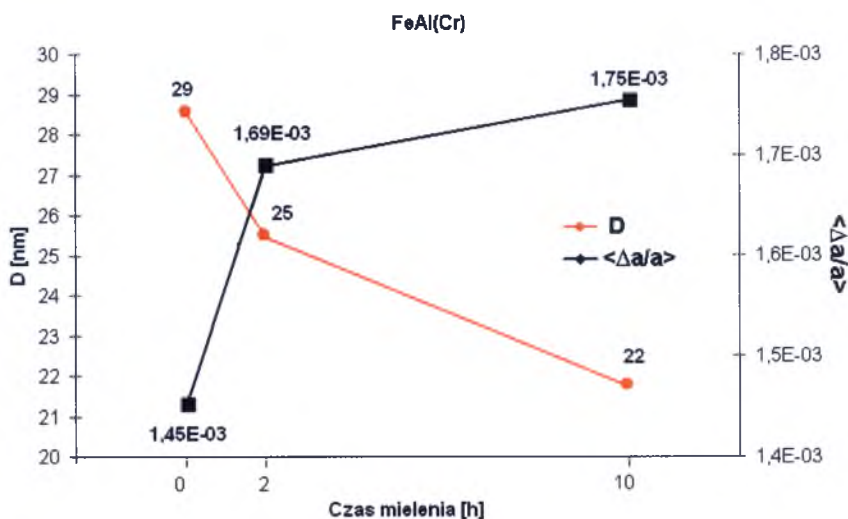
Rys. 62. Fragment dyfraktogram kompozytu FeAl (Cr) + Fe(Cr) + FeO + TiC + Cr₃C₂ + Cr₇C₃ w stanie wyjściowym.

Podobnie jak w analizie strukturalnej poprzedniego materiału aplikacyjnego, również w tym przypadku zastosowanie procedury Toraya umożliwiło rozdzielenie nakładających się linii dyfrakcyjnych. Dzięki temu możliwe było wyznaczenie prawdopodobnych parametrów profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych wchodzących w skład dyfraktogramu, ze szczególnym uwzględnieniem pozycji oraz szerokości połówkowej refleksów dyfrakcyjnych dla każdej z badanych faz.

W oparciu o wyznaczone szerokości połówkowe refleksów przy użyciu procedury dopasowywania profili pojedynczych linii dyfrakcyjnych PRO-FIT, oszacowano metodą Williamsona-Halla wartości wielkości krystalitów (D) i naprężenia II-go rodzaju ($\langle \Delta a/a \rangle$) (rys. 63). Jako próbkę wzorcową eliminującą udział czynników aparaturowych zastosowano wzorec NIST SRM660a (LaB₆).

Przeprowadzone badania pozwoliły na stwierdzenie, że dziesięciogodzinny proces mielenia badanych proszków spowodował spadek wielkości krystalitów (ok. 22 nm) roztworu stałego Cr na bazie fazy międzymetalicznej FeAl oraz FeO (75 nm). Wielkość krystalitów w stanie wyjściowym dla wtórnego roztworu stałego chromu na bazie aluminidku niklu wynosiła 29 nm, natomiast dla tlenku żelaza była większa od 100 nm. Wielkości krystalitów węglików niezależnie od etapu mielenia przekraczały 100 nm. Można sądzić, że cząstki twardych faz (TiC, Cr₃C₂ i Cr₇C₃) są dodatkowymi

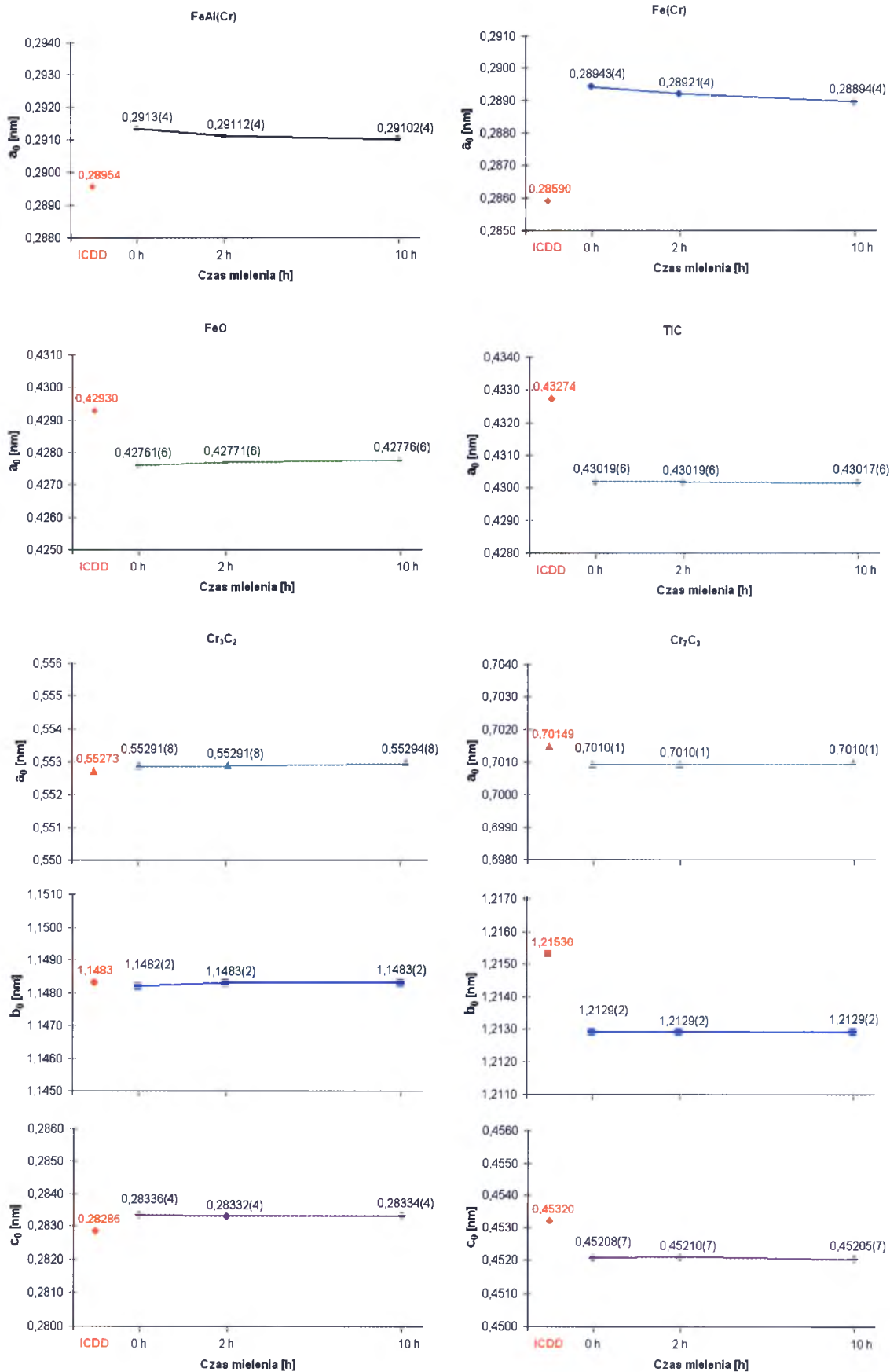
czynnikami powodującymi mielenie faz międzymetalicznych o niższej twardości. Przeprowadzona analiza zniekształceń sieciowych wykazała, iż w wyniku wysokoenergetycznego mielenia dla fazy FeAl(Cr) zmieniają się one nieznacznie i po 10 godzinach mielenia osiągają średnio ~0,18% przy czym wartość ta dla stanu wyjściowego i po jednogodzinnym mieleniu wynosi 0,15% (rys. 63). Dla FeO, naprężenia II-go rodzaju również są niewielkie i osiągają po maksymalnym czasie mielenia wartość 0,06%.



Rys. 63. Zmiana średniej wielkości kryształitów (D) i naprężenia II-go rodzaju $\langle \Delta a/a \rangle$ fazy FeAl(Cr) dla różnych czasów mielenia

W przedstawionym, analizowanym materiale nie było możliwości wprowadzenia jako danych wejściowych wartości katalogowych ze względu na tworzenie się roztworów stałych w przypadku dwóch faz. Odnosi się to do fazy Fe(Cr) oraz FeAl(Cr). W przypadku pozostałych faz, poza Cr_3C_2 , również obserwuje się odstępstwo parametrów sieciowych w stosunku do danych katalogowych ICDD. Szczególnie dobrze jest to widoczne dla TiC, FeO oraz Cr_3C_2 (b_0 i c_0). Stąd też zaistniała konieczność łącznego zastosowania procedur Toraya i Rietvelda.

Jako wstępne wartości parametru sieciowego przy tworzeniu wspomnianego modelu teoretycznego, wprowadzono wartości parametrów sieciowych wyznaczone funkcją ekstrapolacyjną $a=f(\cos^2\theta)$ w oparciu o określone metodą Toraya położenia refleksów. W modelu teoretycznym jako wstępne dane wykorzystano również wartości szerokości połówkowych wyznaczone metodą Toraya. Następnie tak przygotowany teoretyczny model struktury, został poddany dopasowywaniu metodą Rietvelda do danych eksperymentalnych według opisywanej uprzednio strategii.



Rys. 64. Wpływ procesu wysokoenergetycznego mielenia na zmiany parametru sieciowego faz z kompozytu FeAl (Cr) + Fe(Cr) + FeO + TiC + Cr₃C₂ + Cr₇C₃ dla różnych czasów mielenia

Przeprowadzona analiza uzyskanych wyników metodą Rietvelda pozwoliła na udokładnienie parametrów sieciowych faz. Otrzymane dla stanu wyjściowego oraz po procesie mielenia wartości zestawiono na rys. 64. W przypadku faz tworzących roztwory stałe otrzymane wartości są wyższe aniżeli dane katalogowe (czerwona czcionka i znacznik). Wynika to z obecności atomów chromu, co przy jego większym promieniu atomowym (0,2498 nm) w stosunku do Fe (0,2482 nm) powoduje powiększanie komórki elementarnej. Stwierdzono, że pod wpływem procesu mielenia parametr sieciowy obu tych faz zmniejsza się. Również w przypadku ceramicznego Cr₇C₃ odnotowano niższą wartość stosunku do ICDD, parametrów *b*₀ i *c*₀, co wynikać może z jego niestechiometrii. Dla dwóch faz (FeO i TiC) także odnotowano niższą wartość parametru sieciowego w stosunku do danych katalogowych (rys. 64). Dla Cr₃C₂ otrzymane wartości były praktycznie zgodne z katalogowymi (rys. 64).

Zastosowanie procedury wspomagania procedurą PRO-FIT Toraya metody Rietvelda pozwoliło na wyznaczenie wartości parametrów komórki elementarnej wszystkich analizowanych faz dla badanego wielofazowego układu.

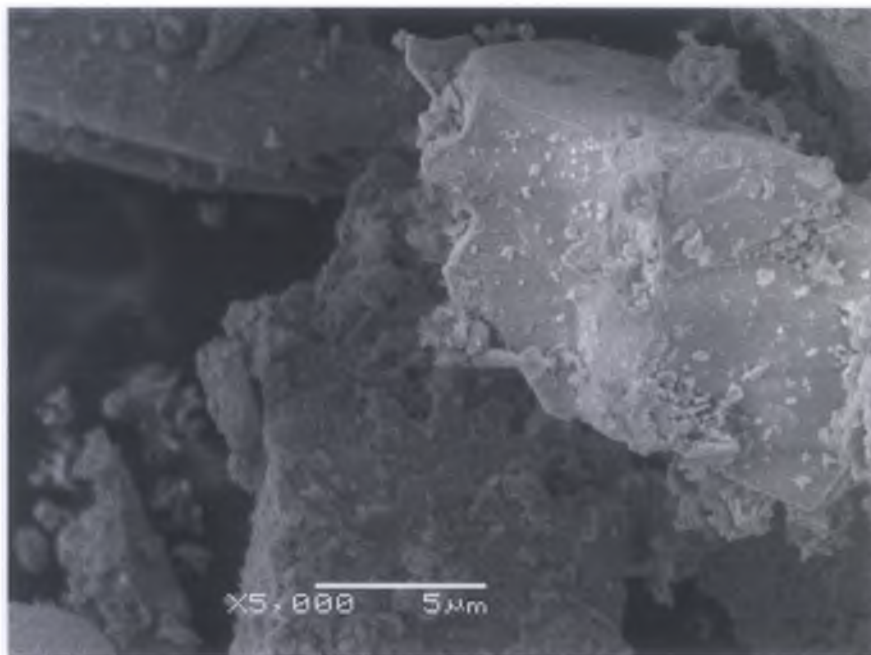
Połączenie metody Toraya i Rietvelda umożliwiło także przeprowadzenie ilościowej analizy fazowej. Największy udział wagowy ma ceramiczna faza Cr₃C₂ (ok. 44%) natomiast najmniejszy udział (ok. 2,2%) ma Fe(Cr). Zawartość pozostałych składników kompozytu mieści się w zakresie 11-16% wag. Na podstawie uzyskanych wyników (tab. 21) nie stwierdzono ilościowych zmian w stosunku do danych uzyskanych dla próbki wyjściowej.

Tabela 21. Zmiany zawartości faz: FeAl(Cr), Fe(Cr), FeO, TiC, Cr₃C₂ i Cr₇C₃ w % wag. dla różnych czasów mielenia

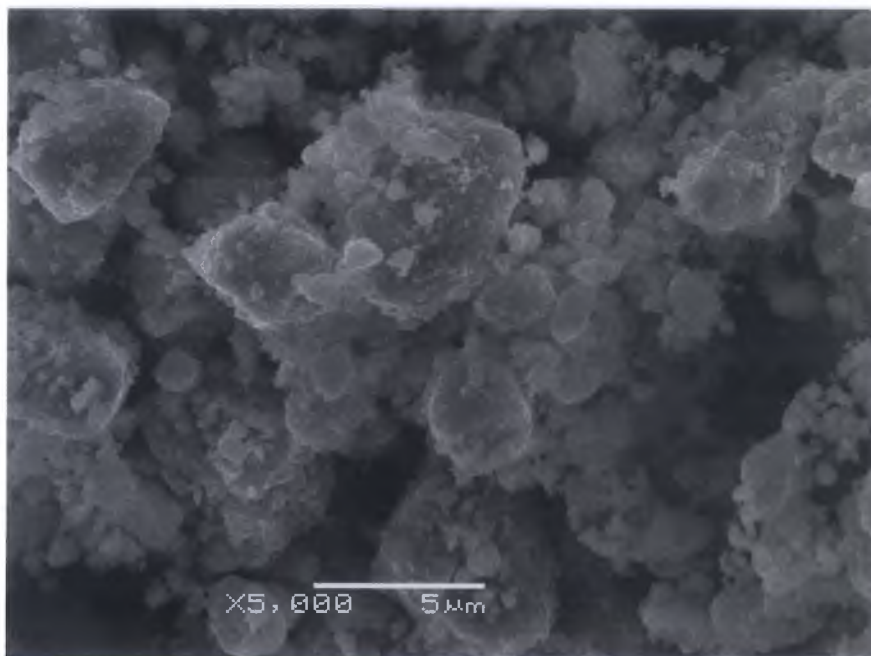
Faza Czas mielenia [h]	FeAl(Cr)	Fe(Cr)	FeO	TiC	Cr ₃ C ₂	Cr ₇ C ₃
	% wag.					
0	11(1)	2,2(3)	15(2)	11(1)	44(2)	15(2)
2	11(1)	2,0(3)	15(2)	11(1)	44(2)	15(2)
10	11(1)	1,9(3)	15(2)	11(1)	44(2)	15(2)

Obserwacja morfologii analizowanego kompozytu w stanie wyjściowym (rys. 65) pokazują cząstki o nieregularnych kształtach oraz ich zróżnicowaną wielkość. Na

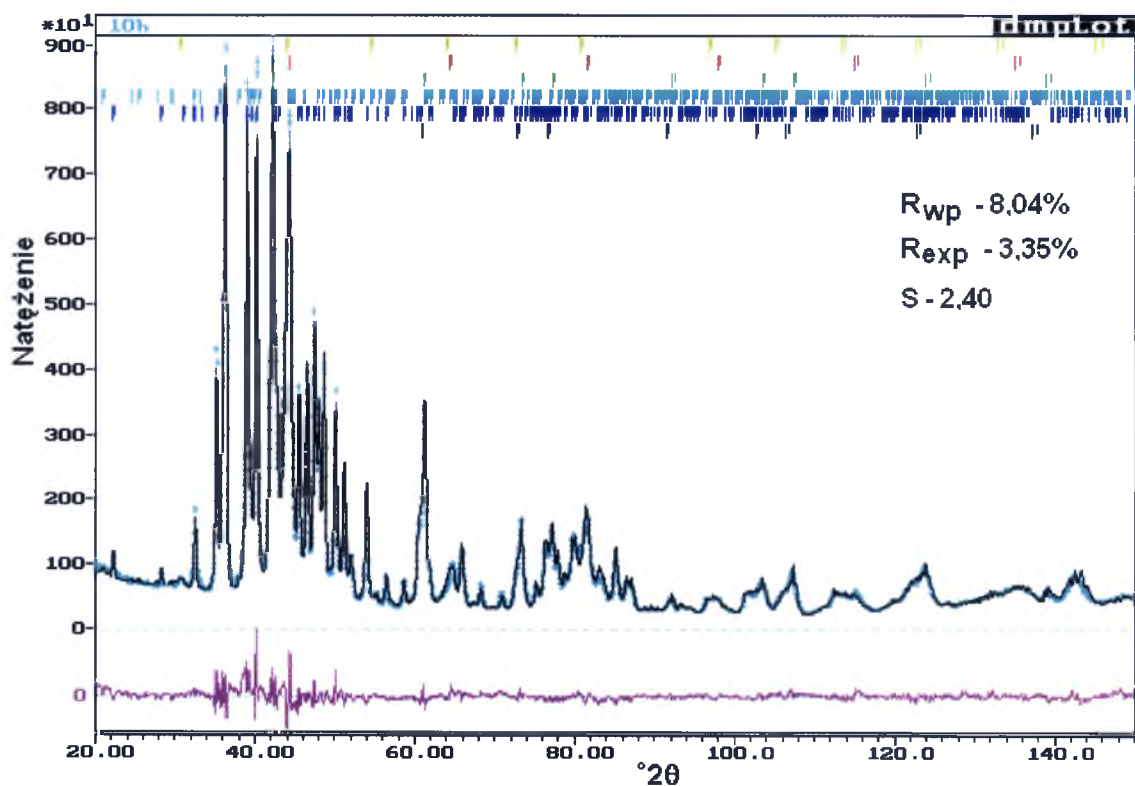
kolejnym zdjęciu ujawnia się bardzo drobna morfologia (rys. 66), będąca następstwem wysokoenergetycznego procesu mielenia. Wielkość cząstek waha się w zakresie $1\div 3\mu\text{m}$. Uzyskane wyniki wskazują, iż proces mielenia powoduje wzrost dyspersji w analizowanym materiale. Pozwala to na otrzymanie jako finalnego produktu mieszaniny faz o zbliżonych wielkościach ziaren oraz jego homogenizacji w całej objętości.



Rys. 65. Morfologia kompozytu proszkowego $\text{FeAl}(\text{Cr}) + \text{Fe}(\text{Cr}) + \text{FeO} + \text{TiC} + \text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Cr}_7\text{C}_3$ w stanie wyjściowym



Rys. 66. Morfologia kompozytu proszkowego $\text{FeAl}(\text{Cr}) + \text{Fe}(\text{Cr}) + \text{FeO} + \text{TiC} + \text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{Cr}_7\text{C}_3$ po 10 godzinach mielenia



Rys. 67. Wynik analizy Rietvelda dla kompozytu proszkowego $FeAl(Cr) + Fe(Cr) + FeO + TiC + Cr_3C_2 + Cr_7C_3$ po 10 godzinach mielenia

Tabela 22. Zestawienie współczynników dopasowania z metody Rietvelda wspomaganą procedurą PRO-FIT dla próbek po różnych czasach mielenia

Czas mielenia [h]	Współczynniki dopasowania		
	R_{wp} [%]	R_{exp} [%]	S
0	11,26%	3,87%	2,91
2	9,18%	3,44%	2,67
10	8,04%	3,35%	2,40

Przykładowy wynik dopasowania wspomaganą metodą Rietvelda prezentuje rys. 64. Uzyskano wartości współczynnika jakości dopasowania S w granicach 2,40 do 2,91 oraz współczynnika dopasowania R_{wp} w granicach 8,05% – 11,26%, które wraz ze współczynnikiem R_{exp} zestawiono w tabeli 22. Otrzymane wielkości należy uznać jako bardzo dobre przy uwzględnieniu, iż badany materiał zawiera aż sześć faz oraz fakt, że wartości R_{exp} są stosunkowo niskie (tabela 22.). Należy podkreślić, że najlepsze

wartości współczynników dopasowania uzyskano dla próbki poddanej dziesięciogodzinemu mieleniu.

Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych analiz w tym rozdziale, można stwierdzić, że stosując metodę Rietvelda wspomaganą procedurą PRO-FIT Toraya możliwe jest wyznaczenie i udokładnienie parametrów komórki elementarnej w materiałach zawierających fazy niestechiometryczne, co pozwala na stwierdzenie, iż stosowanie wymienionej procedury okazuje się pomocne podczas analizy wielofazowych, niestechiometrycznych materiałów z fazami mikro i nanometrycznymi.

Wnioski

1. Zaproponowano procedurę analizy materiałów wielofazowych przy wykorzystaniu połączonych metod Toraya i Rietvelda. Połączenie to polega na wstępnej analizie dyfraktogramów metodą Toraya i późniejszym wykorzystaniu wyznaczonych wartości parametrów sieciowych i szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnych jako danych wejściowych w metodzie Rietvelda. Stwierdzono, że stosowanie wymienionej procedury okazuje się niezbędne do analizy materiałów z fazami niestechiometrycznymi i nanometrycznymi.
2. Względna dokładność ilościowej analizy fazowej przy zawartościach faz powyżej 30 %wag. jest rzędu 1-5%, dokładność ta malała do 10-15% przy zawartościach faz rzędu 8-15%wag. Przy wzroście stopnia dyspersji krystalitów do skali nanometrów i zawartościach faz rzędu 62,5 %wag. dokładność zmalała dwukrotnie. W przypadku niewielkiej ilości (10-12,5 %wag) faz nanometrycznych dokładność zmniejszyła się trzykrotnie.
3. Stwierdzono, że dla materiałów z fazami międzymetalicznymi i ceramicznymi funkcja pseudo-Voigta lepiej opisuje profil linii dyfrakcyjnych od faz mikrokrystalicznych, podczas gdy funkcja Pearsona VII od faz nanokrystalicznych.
4. Stwierdzono, że zarówno dla materiałów testowych jak i technicznych charakteryzujących się nakładaniem refleksów dyfrakcyjnych wysoko i niskosymetrycznych faz o wysokiej dyspersji krystalitów, przy wykorzystaniu połączonych metod Toraya i Rietvelda istnieje możliwość szerszej i dokładniejszej analizy parametrów sieciowych, rozmiaru krystalitów i zniekształceń sieciowych oraz zawartości faz.

Literatura

- [1] S.K. Pradhan, H. Dutta, Phys. E 27 (2005) 405-419,
- [2] S.K. Pradhan, S.K. Shee, A. Chanda, P. Bose, M. De, Mat. Chem. and Phys. 68 (2001) 166–174,
- [3] H. Dutta, S.K. Pradhan, M. De, Mat. Chem. and Phys. 74 (2002) 167–176,
- [4] S.K. Manik, P. Bose, S.K. Pradhan, Mat. Chem. and Phys. 86 (2003) 837–847,
- [5] G. Dercz, K. Prusik, L. Pająk, J. Micr. and Mater. Proper. (wysłane do druku),
- [6] G. Dercz, K. Prusik, L. Pająk, XXXIII SIM (2005) 311-317,
- [7] M. Karolus, J. Mater. Proc. Tech. 175 (2006) 246–250,
- [8] M. Niewiara(Karolus), E. Łagiewka, Proc. of the XVII Conf. Appl. Cyst. Ed. H. Morawiec &D. Stróż, (1997) 156-159,
- [9] M. Niewiara(Karolus), M. Socha, E. Łagiewka, Arch. Nauki o Mater. 18 (1997) 205-215,
- [10] M. Niewiara(Karolus), D. Gawęł, E. Łagiewka, Proc. of the XVII Conf. Appl. Cyst. Ed. H. Morawiec &D. Stróż, (1997) 160-163,
- [11] M. Karolus, E. Łagiewka, Proc. of the XVIII Conf. Appl. Cyst. Ed. H. Morawiec &D. Stróż, (2000) 125-129,
- [12] M. Karolus, E. Łagiewka, , J. All. and Comp. 367 (2004) 235-238,
- [13] P. Chatterjee, S.P. Sen Gupta, Appl. Surf. Sci. 182 (2001) 372-376,
- [14] A.L. Ortiz a, L. Shaw, Act. Mater. 52 (2004) 2185–2197,
- [15] G. Dercz, K. Prusik, L. Pająk, R. Pielaszek, XXXIV SIM (2006) 263-268,
- [16] G. Dercz, L. Pająk, B. Formanek, J. Mater. Proc. Tech. 175 (2006) 334-337,
- [17] L. Pająk, B. Formanek, G. Dercz, Achiev. Mech. and Mater. Eng. ed. L.A. Dobrzański, (2003) 723-726,
- [18] G. Dercz, K. Prusik, B. Formanek, L. Pajak, J. Micr. and Mater. Proper. (przyjęte do druku)
- [19] G. Dercz, K. Prusik, B. Formanek, L. Pajak, 11th Int. Sci. Conf. Cont. Achiev. Mech. Manuf. Mater. Sci. (2005) 167–170,
- [20] A. Hanc, G. Dercz, J.E. Frąckowiak, F. Bińczyk, L. Pająk, Proc. of the XIX Conf. Appl. Cyst. Ed. H. Morawiec &D. Stróż, (2003) 225-228,
- [21] A.Hanc, J.E Frąckowiak, G.Dercz, L. Pająk, F. Binczyk, Nukleonika (2006) (przyjęte do druku),

- [22] I. Napłoszek-Bilnik, A. Budniok, G. Dercz, L. Pająk, E. Łagiewka, *Kompozyty (Composites)* 3 (2006) 47-52,
- [23] R. Nowosielski, R. Babilas, G. Dercz, L. Pająk, *J. Micr. and Mater. Proper.* (2006) (przyjęte do druku),
- [24] J.E. Frąckowiak, A. Hanc, G. Dercz, L.Pająk, B.Formanek, *Sol. St. Phenom.* (2006) (przyjęte do druku),
- [25] K. Prusik, B. Górka-Kostrubiec, H. Morawiec, G. Dercz, T. Goryczka, P. Ochin, *Mater. Sci. Eng. A* (2006) (wysłane do druku),
- [26] I. Napłoszek-Bilnik, A. Budniok, G. Dercz, L. Pająk, *XXXI SIM* (2003) 387-393,
- [27] N. Orlińska, Z. Wokulski, J. M. Paszula, G. Dercz, *XXXIII SIM* (2005) 281-286,
- [28] W. Gurdziel, P. Stępniewski, Z. Wokulski, G. Dercz *XXXIII SIM* (2005) 267-273,
- [29] G. Dercz, B. Formanek, K. Prusik, L. Pająk, *J. Mater. Proc. Tech.* 162-163 (2005) 15-19,
- [30] G. Dercz, B. Formanek, K. Prusik, L. Pająk, *Achiev. Mech. and Mater. Eng. ed. L.A. Dobrzański* (2005) 99-102,
- [31] L. Pająk, G. Dercz, B. Formanek, *Proc. of the XIX Conf. Appl. Cyst. Ed. H. Morawiec & D. Stróż*, (2003) 221-224,
- [32] G. Dercz, K. Prusik, T. Goryczka, L. Pająk, B. Formanek, *J. All. Compd.* 423/1-2 (2006) 112-115,
- [33] G. Dercz, B. Formanek, L. Pająk, *XXXII SIM* (2004) 543-549,
- [34] H. Toraya, *J. Appl. Cryst.* 19 (1986) 440-447,
- [35] H. Toraya, *The Rigaku J.* 6 (1989) 28-34,
- [36] R. Nowosielski, R. Babilas, G. Dercz, L. Pająk, *J. Achiev. Mater. and Manuf. Eng.* 17 (2006) 117-120,
- [37] L. Pająk, K. Ducki, *Arch. Nauki o Mater.*, 23 (2002) 51-66,
- [38] G. Dercz, R. Pielaszek, K. Prusik, L. Pająk, J. J. Malinowski, W. Pudło, *Sol. St. Phenom* (2006) (przyjęte do druku),
- [39] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65-71,
- [40] R.A. Young, D.B. Wiles, *Adv. X-Ray Anal.* (1980) 1-22,
- [41] W.J. Mortier, M.L. Constenoble, *J. Appl. Cryst.* 6 (1973) 488-490,
- [42] D. Taupin, *J. Appl. Cryst.* 6 (1973) 266-273,

- [43] W. Parrish, T.C. Huang, G.L. Ayers, Tans, Am. Cryst. Assoc., 12 (1976) 55-73,
- [44] E.J. Sonneveld, J.W. Visser, J. Appl. Cryst. 8 (1975) 1-7,
- [45] G.S. Pawley J. Appl. Cryst. 14 (1981) 357-361,
- [46] M.M. Jr. Hall, V.G. Veeraraghavan, H. Rubin, P.G. Winchell, J. Appl. Cryst. 10 (1977) 66-68,
- [47] G. Cagliotti, A. Paoletti, & F. P. Ricci, Nucl. Instrum. 3, (1958) 223-228.
- [48] A. Brown, & J. W. Edmonds, Adv. X-ray Anal. 23 (1980) 361-374,
- [49] H. Toraya, Adv. Cer., 21 (1987) 811-819,
- [50] A.K. Cheetham, J.C. Taylor, J. Sol. St. Chem. 21 (1977) 253-375,
- [51] H.M. Rietveld, Acta Cryst. 20 (1966) 508-515,
- [52] R.A. Young, P.E. Mackie, R. B. Dreele, J. Appl. Cryst., 10 (1977) 262-269,
- [53] C.P. Khattak, D.E. Cox, J. Appl. Cryst. 10 (1977) 405-411,
- [54] G. Malmos, J.O. Thomas, J. Appl. Cryst., 10 (1977) 7-11,
- [55] D.B. Wiles, R.A. Young, J Appl. Cryst., 14 (1981) 149- 151,
- [56] F. Izumi, Rigaku J., 6 (1989) 10-19,
- [57] A.C. Larson, R.B. von Dreele, LAUR (1994) 86-748,
- [58] J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel, CPD News. 20 (1998),
- [59] R.A. Young, Ed. The Rietveld method, Oxford University Press, 1993,
- [60] H. P. Klug and L. E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystals and Amorphous Materials, red. J. Wiley, New York-London, 1974,
- [61] F.H. Chung, J. Appl. Cryst., 7 (1974) 519-525,
- [62] F.H. Chung, J. Appl. Cryst , 7 (1974) 526-532,
- [63] F.H. Chung, J. Appl. Cryst , 8 (1975) 17-19,
- [64] J. Fiala, J. Appl. Cryst, 9 (1976) 429-435,
- [65] L.E. Copeland, R.H. Bragg, Anal. Chem., 30 (1958) 196- 213,
- [66] H. Toraya, S. Tsusaka, J. Appl. Cryst. 28 (1995) 392–399,
- [67] W. Maison, R. Kleeberg, R.B. Heimann, S. Phanichphant, J. Eur. Cer. Soci. 23 (2003) 127–132,
- [68] S. Yamamura, Y. Momose, Inter. J. of Pharm., 212 (2001) 203–212,
- [69] C.De Ruan, C.R. Ward, Appl. Cl. Sci. 21 (2002) 227– 240,
- [70] K.L. Scrivener, T. Fullmann, E. Gallucci, G. Walenta, E. Bermejo, Cem. and Con. Res., 34 (2004) 1541–1547,
- [71] L. Pająk, G. Dercz, B. Formanek, Proc. of the XIX Conf. Appl. Cyst. Ed. H. Morawiec &D. Stróż, (2003) 416-419,

- [72] M. Psoda, J.J. Bucki, Proc. of the XIX Conf. Appl. Cyst. Ed. H. Morawiec & D. Stróż, (2003) 216-220,
- [73] G. Lalande, M.C. Denis, D. Guay, J.P. Dodelet, R. Schulz, J. All. Compd. 292 (1999) 301–310,
- [74] G. Dercz, D. Oleszak, K. Prusik, L. Pająk, J. All. Compd., (2007) (przyjęte do druku),
- [75] R.J Hill i C.J. Howard, J. Appl. Cryst. 20 (1987) 464 – 474,
- [76] G.W. Brindley, Phil. Mag. 36 (1945) 347-369,
- [77] J.C. Taylor, C.E. Matulis, J. Appl. Cryst. 29 (1991) 14-17,
- [78] J.C. Taylor, Pow. Diff. 6 (1991) 2-9,
- [79] B. Ziemek, H.J. Lunk, J. Ref.met. and Hard Mater. 14 (1996) 279-287,
- [80] B. Feret, C. F. Feret, Cem. Con. Res., 29 (1999) 1627–1633,
- [81] G. Dercz, K. Prusik, L. Pająk, J. Achiev. Mater. and Manuf. Eng. 18 (2006) 259-262,
- [82] L. Pająk, G. Dercz, B. Formanek, Achiev. Mech. Mater. Eng., ed. L.A. Dobrzański, (2002) 405-408,
- [83] R. A. Young, E. Prince, & R. A. Sparks, (1982). J. Appl. Cryst. 15, 357-359.
- [84] J. G. M. van Berkum, R. Delhez, Th. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer, Diffraction-line broadening analysis of strain fields in crystalline solids, w Defect and Microstructure Analysis by Diffraction, (red. R. Snyder, J. Fiala, H. Bunge), International Union of Crystallography, Oxford University Press, Oxford 1999,
- [85] G. K. Williamson, W. H. Hall, Act. Metall., 1 (1953) 22-31,
- [86] R. Pielaszek, J. All. Comp. 382 (2004) 128–132,
- [87] Z. Bojarski, E. Łągiewka, Rentgenografia strukturalna, Wyd. UŚ. Wyd. II. Katowice, 1999,
- [88] G. Caglioti, A. Paoetti, F.P. Ricci, 35 (1958) 223-228,
- [89] R.A Young, A.C. Larson, C.O. Paiva-Santos, User Guide to DBWS-9807a (1999) 1-59,
- [90] Merzhanov AG. Comb. Fl., 13 (1969) 143-160,
- [91] Merzhanov AG, Borovinskaya IP. Comb. Sci Technol, 10, (1975) 195-205,
- [92] Merzhanov AG. VCH Publishers, (1990) 1-53,
- [93] A.O. Kunrath , I.E. Reimanis , J.J. Moore, J. All. and Comp. 329 (2001) 131–135,

- [94] Bonnie L. Turner-Adomatis, Naresh N. Thadhani, *Mat. Sci. and Eng. A256* (1998) 289–300,
- [95] E. Godlewska, S. Szczepanik, R. Mania, J. Krawiarz, S. Koziński, *Intermetall.* 11 (2003) 307–312,
- [96] Y. Kopit, *Intermetallics* 9 (2001) 387–393,
- [97] Peijie Li, E.G. Kandalova, V.I. Nikitin, A.G. Makarenko, A.R. Luts, Zhang Yanfei, *Scri. Mater.* 49 (2003) 699–703,
- [98] A. Slocombe, L.Li, *J. Mater. Proc. Tech.* 118 (2001) 173-178,
- [99] J.H. Lee, S.K. Ko, C.W. Won, *Mat. Res. Bull.* 36 (2001) 989–996,
- [100] C. Curfs, I.G. Cano, G.B.M. Vaughan, X. Turrillasc, A. Kvik, M.A. Rodriguez, *J. Eur. Cer. Soc.* 22 (2002) 1039-1044,
- [101] Z.Y. Fu, H. Wang, W.M. Wang, R.Z. Yuan, *J. Mat. Proc. Tech.* 137 (2003) 30–34,
- [102] K. Morsi, *Mater. Sci. Engin. A*, 299, (2001) 1-15,
- [103] T.D. Xiao, S. Torban, P.R. Strutt, B.H. Kear *NanoStruc. Mater.*, 8, (1999) 857-871.
- [104] C. Curfs, I.G. Cano, G.B.M. Yauhan, X. Turrillas, Å. Kvik, M.A. Rodriguez, *J. Eur. Cer. Soc.*, 22, (2002) 1039-1044,
- [105] S. Murali, T. Sriharan, P. Hing, *Intermetallics*, 11, (2003) 279-281,
- [106] H.X. Zhu, R. Abbaschian, *Mater. Sci. Eng.*, A282, (2000) 1-7,
- [107] Buqian Wang, Seong W. Lee, *Wear* 239 2000 83–90,
- [108] ISMAN, Self-propagating high-temperature synthesis of inorganic compounds. In: ISMAN leaflet, Institute of Structural Macrokinetics, Russian Academy of Science, Chernogolovka, 1993,
- [109] M.H. Staita, T. Valente, D.B. Lewis, *Surf. Coat. Tech.* 146 (2001) 553-562,
- [110] J.M. Guilemany, J. Nutting, N.L. Isemi, *J. Therm. Sp. Tech.* 5 (1996) 483-489,
- [111] W.L. Frankhouser, K.W. Brendley, M.C. Kieszek, S.T. Sullivan, *Gasless combustion synthesis of refractory compounds.* Park Ridge Noyes, 1985,
- [112] A. Makino *Prog. En. and Comb. Sci.* 27 (2001) 1–74,
- [113] A.G. Merzhanov, *Cer. Int.* 21(1995) 371-379,
- [114] P. Mosino, *Cer. Int.* 30 (2004) 311-332,
- [115] J.R. Regina, J.N. DuPont, A.R. Marder, *Mater. Sci. Eng.*, A404, (2005) 71-78.
- [116] M.A. Montealegre, G. Strehl, J.L. González-Carrasco, G. Borchard, *Intermetallics*, 13, (2005) 896-906,

- [117] M. Jones, A.J. Horlock, P.H. Shipway, D.G. McCartney, J.V. Wood, *Wear*, 249 (2001) 246-253,
- [118] M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä, *Wear*, 252 (2002) 586-594,
- [119] F.S. Chen, P.Y. Lee, M.C. Yeh, *Mater. Chem. and Phys.*, 53 (1998) 19-27,
- [120] S. Matthews, M. Hyland, B. James, *Acta Mater.*, 51 ((2003) 4267-4277,
- [121] D. Toma, W. Brandl, G. Marginean, *Surf. and Coat. Techn.*, 138 (2001) 149-158,
- [122] J. He, M. Ice, E.J. Lavernia, *Nanostr. Mater.* 10 (1998) 1271-1283,
- [123] H.X. Zhu, R. Abbaschian, *Composites B* 31 (2000) 383-390,
- [124] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1-184,
- [125] J. He, M. Ice, E.J. Lavernia, *NanoStruct. Mater.* 10 (1998) 1271-1283,
- [126] T. Sahraoui, N-E. Femineche, G. Montavon, C. Coddet, *Mater. Des.* 24 (2003) 309-313,
- [127] T.D. Xiao, S. Torban, P.R. Strutt, B.H. Kear, *NanoStruct. Mater.* 7 (1996) 857-871,
- [128] D. Padmavardhani, A. Gomez, R. Abbaschian, *Intermetallics* 6 (1998) 229-241,
- [129] Pr. zbior. pod red. H. Szydlowskiego, *Teoria pomiarów*, PWN, Warszawa 1978,
- [130] G. Dercz, L. Pająk, K. Prusik, R. Pielaszek, J. J. Malinowski, W. Pudło, *Sol. St. Phenom* (2006) (przyjęte do druku),

Własne publikacje według kolejności cytowania

- [1] G. Dercz, K. Prusik, L. Pająk, J. Micr. and Mater. Proper. (wysłane do druku),
- [2] G. Dercz, K. Prusik, L. Pająk, XXXIII SIM (2005) 311-317,
- [3] G. Dercz, K. Prusik, L. Pająk, R. Pielaszek, XXXIV SIM (2006) 263-268,
- [4] G. Dercz, L. Pająk, B. Formanek, J. Mater. Proc. Tech. 175 (2006) 334-337,
- [5] L. Pająk, B. Formanek, G. Dercz, Achiev. Mech. and Mater. Eng. ed. L.A. Dobrzański, (2003) 723-726,
- [6] G. Dercz, K. Prusik, B. Formanek, L. Pająk, J. Micr. and Mater. Proper. (w druku)
- [7] G. Dercz, K. Prusik, B. Formanek, L. Pająk, 11th Int. Sci. Conf. Cont. Achiev. Mech. Manuf. Mater. Sci. (2005) 167-170,
- [8] A. Hanc, G. Dercz, J.E. Frąckowiak, F. Bińczyk, L. Pająk, , Proc. of the XIX Conf. Appl. Cyst. Ed. H. Morawiec & D. Stróż, (2003) 225-228,
- [9] A. Hanc, J.E. Frąckowiak, G. Dercz, L. Pająk, F. Binczyk, Nukleonika (2006) (przyjęte do druku),
- [10] I. Napłoszek-Bilnik, A. Budniok, G. Dercz, L. Pająk, E. Łągiewka, Kompozyty (Composites) 3 (2006) 47-52,
- [11] R. Nowosielski, R. Babilas, G. Dercz, L. Pająk, J. Micr. and Mater. Proper. (2006) (przyjęte do druku),
- [12] J.E. Frąckowiak, A. Hanc, G. Dercz, L. Pająk, B. Formanek, Sol. St. Phenom. (2006) (przyjęte do druku),
- [13] K. Prusik, B. Górka-Kostrubiec, H. Morawiec, G. Dercz, T. Goryczka, P. Ochcin, Mater. Sci. Eng. A (2006) (wysłane do druku),
- [14] I. Napłoszek-Bilnik, A. Budniok, G. Dercz, L. Pająk, XXXI SIM (2003) 387-393,
- [15] N. Orlińska, Z. Wokulski, J. M. Paszula, G. Dercz, XXXIII SIM (2005) 281-286,
- [16] W. Gurdziel, P. Stępniewski, Z. Wokulski, G. Dercz, XXXIII SIM (2005) 267-273,
- [17] G. Dercz, B. Formanek, K. Prusik, L. Pająk, J. Mater. Proc. Tech. 162-163 (2005) 15-19,

- [18] G. Dercz, B. Formanek, K. Prusik, L. Pająk, *Achiev. Mech. and Mater. Eng.* ed. L.A. Dobrzański (2005) 99-102,
- [19] L. Pająk, G. Dercz, B. Formanek, *Proc. of the XIX Conf. Appl. Cyst. Ed.* H. Morawiec & D. Stróż, (2003) 221-224,
- [20] G. Dercz, K. Prusik, T. Goryczka, L. Pająk, B. Formanek, *J. All. Compd.* 423/1-2 (2006) 112-115,
- [21] G. Dercz, B. Formanek, L. Pająk, *XXXII SIM* (2004) 543-549,
- [22] R. Nowosielski, R. Babilas, G. Dercz, L. Pająk, *J. Achiev. Mater. and Manuf. Eng.* 17 (2006) 117-120,
- [23] G. Dercz, R. Pielaszek, K. Prusik, L. Pająk, J. J. Malinowski, W. Pudło, *Sol. St. Phenom* (2006) (przyjęte do druku),
- [24] L. Pająk, G. Dercz, B. Formanek, *Proc. of the XIX Conf. Appl. Cyst. Ed.* H. Morawiec & D. Stróż, (2003) 416-419,
- [25] G. Dercz, D. Oleszak, K. Prusik, L. Pająk, *J. All. Compd.*, (2007) (przyjęte do druku),
- [26] G. Dercz, K. Prusik, L. Pająk, *J. Achiev. Mater. and Manuf. Eng.* 18 (2006) 259-262,
- [27] L. Pająk, G. Dercz, B. Formanek, *Achiev. Mech. Mater. Eng.*, ed. L.A. Dobrzański, (2002) 405-408,
- [28] G. Dercz, L. Pająk, K. Prusik, R. Pielaszek, J. J. Malinowski, W. Pudło, *Sol. St. Phenom* (2006) (przyjęte do druku),

Spis rysunków

Rys. 1. Przykładowy rentgenogram od 6-cio fazowego materiału z widocznymi nakładającymi się liniami dyfrakcyjnymi	10
Rys. 2. Fragment dyfraktogramu z danymi wejściowymi w metodzie Rietvelda	11
Rys. 3. Przykładowy wynik dopasowania nakładających się refleksów od α -SiO ₂ i Si	12
Rys. 4. Graficzna interpretacja szerokości połówkowej $W_T=FWHM$ i parametru asymetrii A	18
Rys. 5. Dyfraktogram mikrokrystalicznego proszku NiAl	40
Rys. 6. Dyfraktogram nanokrystalicznego proszku NiAl	40
Rys. 7. Dyfraktogram mikrokrystalicznego proszku Cr ₂ O ₃	40
Rys. 8. Dyfraktogram mikrokrystalicznego proszku FeAl	41
Rys. 9. Dyfraktogram nanokrystalicznego proszku FeAl	41
Rys. 10. Dyfraktogram mikrokrystalicznego proszku TiC	41
Rys. 11. Dyfraktogram mikrokrystalicznego proszku Al ₂ O ₃	42
Rys. 12. Morfologia fazy mikrokrystalicznego NiAl	42
Rys. 13. Morfologia fazy nanokrystalicznego NiAl	42
Rys. 14. Morfologia fazy mikrokrystalicznego FeAl	43
Rys. 15. Morfologia fazy nanokrystalicznego FeAl	43
Rys. 16. Morfologia mikrokrystalicznego TiC	43
Rys. 17. Morfologia mikrokrystalicznego Cr ₂ O ₃	44
Rys. 18. Morfologia mikrokrystalicznego α -Al ₂ O ₃	44
Rys. 19. Zestawienie linii dyfrakcyjnych 104 ze składowymi $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ mikrokrystalicznej fazy Al ₂ O ₃ dla próbek 3,4,11,12,13,14	50
Rys. 20. Zestawienie linii dyfrakcyjnych 001 ze składowymi $K_{\alpha 1}$ i $K_{\alpha 2}$ nanokrystalicznej fazy NiAl dla próbek 4,6,8,10,12,14	50
Rys. 21. Wynik analizy Rietvelda z funkcją Pearsona VII dla nanokrystalicznego NiAl	54
Rys. 22. Wynik analizy Rietvelda z funkcją pseudo-Voigta dla nanokrystalicznego NiAl	55
Rys. 23. Wartości parametrów szerokości połówkowej FWHM w funkcji 2θ dla jednofazowych próbek testowych oraz wzorca profilu linii LaB ₆	57
Rys. 24. Wartości parametrów asymetrii refleksów A w funkcji 2θ dla jednofazowych próbek testowych oraz wzorca profilu linii LaB ₆	58
Rys. 25. Zestawienie wartości współczynnika dopasowania R_{wp} w funkcji 2θ dla wybranych jednofazowych próbek testowych (Cr ₂ O ₃ i FeAl nano) oraz wzorca profilu linii LaB ₆	59
Rys. 26. Przykładowy, niepoprawny wynik analizy Rietvelda dla niestechiometrycznego TiC	61
Rys. 27. Funkcje ekstrapolacyjne $a_0 = f(\cos^2 \theta)$ dla TiC wyznaczone z zastosowaniem procedury Toraya PRO-FIT	62
Rys. 28. Funkcje ekstrapolacyjne $a_0 = f(\cos^2 \theta)$ dla mikrokrystalicznego NiAl wyznaczone z zastosowaniem procedury Toraya PRO-FIT	62
Rys. 29. Funkcje ekstrapolacyjne $a_0 = f(\cos^2 \theta)$ dla nanokrystalicznego NiAl wyznaczone z zastosowaniem procedury Toraya PRO-FIT	62
Rys. 30. Poprawny wynik analizy Rietvelda wspomaganą procedurą PRO-FIT dla TiC	64
Rys. 31. Wynik analizy Rietvelda wspomaganą procedurą PRO-FIT dla Al ₂ O ₃	64
Rys. 32. Wykres zależności Willamsona-Halla oraz równanie prostej dla refleksów wyznaczonych z danych otrzymanych metodą Toraya dla nanometrycznego NiAl	66
Rys. 33. Wykres zależności Willamsona-Halla oraz równanie prostej dla refleksów wyznaczonych z danych otrzymanych metodą Toraya dla nanometrycznego FeAl ...	66
Rys. 34. Wykres zależności Willamsona-Halla oraz równanie prostej dla refleksów wyznaczonych z danych otrzymanych metodą Rietvelda wspomaganą procedurą PRO-FIT dla nanometrycznego NiAl	67

Rys. 35. Wykresy zależności Willamsona-Halla oraz równanie prostej dla refleksów wyznaczonych z danych otrzymanych metodą Rietvelda wspomaganą procedurą PRO-FIT dla nanome-trycznego FeAl	67
Rys. 36. Wynik analizy Rietvelda wspomaganą procedurą PRO-FIT dla nanokrystalicznego FeAl.....	68
Rys. 37. Obrazy TEM dla próbki NiAl zarejestrowane a) w jasnym polu, b) w ciemnym polu wraz z elektronogramem	70
Rys. 38. Obrazy TEM dla próbki FeAl zarejestrowane a) w jasnym polu, b) w ciemnym polu wraz z elektronogramem	71
Rys. 39. Dyfraktogram od mieszaniny testowej nr 2	72
Rys. 40. Zestawienie dyfraktogramów od próbek 11 i 12.....	73
Rys. 41. Wykresy zależności Willamsona-Halla oraz równanie prostej dla refleksów wyznaczonych z danych otrzymanych z łącznie stosowanych metod Rietvelda i Toraya dla nanome-trycznych faz NiAl i FeAl z próbki 12.....	78
Rys. 42. Wykresy zależności Willamsona-Halla oraz równanie prostej dla refleksów wyznaczonych z danych otrzymanych z łącznie stosowanych metod Rietvelda i Toraya dla nanome-trycznych faz NiAl i FeAl z próbki 14.....	78
Rys. 43. Wynik analizy metodą Rietvelda wspomaganą procedurą PRO-FIT wraz z parametrami dopasowania dla mieszaniny testowej nr 1, fazy: mikrokryształiczne Al ₂ O ₃ , TiC, FeAl i NiAl	81
Rys. 44. Wynik analizy metodą Rietvelda wspomaganą procedurą PRO-FIT wraz z parametrami dopasowania dla mieszaniny testowej nr 12, fazy: mikrokryształiczne Al ₂ O ₃ , TiC oraz nanokrystaliczne FeAl i NiAl	82
Rys. 45. Wynik analizy metodą Rietvelda wspomaganą procedurą PRO-FIT wraz z parametrami dopasowania dla mieszaniny testowej nr 13, zawierającej fazy mikrokryształiczne Al ₂ O ₃ , TiC, FeAl oraz NiAl.....	82
Rys. 46. Wynik analizy metodą Rietvelda wspomaganą procedurą PRO-FIT wraz z parametrami dopasowania dla mieszaniny testowej nr 14 zawierającej fazy: mikrokryształiczne Al ₂ O ₃ , TiC oraz nanokrystaliczne FeAl i NiAl.....	83
Rys. 47. Wynik analizy Rietvelda wraz z parametrami dopasowania dla mieszaniny testowej nr 1 zawierającej fazy mikrokryształiczne Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ oraz NiAl	84
Rys. 48. Wynik analizy Rietvelda wraz z parametrami dopasowania dla mieszaniny testowej nr 2 zawierającej fazy mikrokryształiczne Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ oraz nanokrystaliczny NiAl ...	84
Rys. 49. Zestawienie dyfraktogramów od próbek 5 i 6.....	87
Rys. 50. Schemat procedury analizy połączonymi metodami Toraya i Rietvelda	90
Rys. 51. Dyfraktogram NiAl + TiC + Al ₂ O ₃ w stanie wyjściowym.....	93
Rys. 52. Zmiana szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnych faz w funkcji kąta 2θ dla wybranych czasów mielenia.....	94
Rys. 53. Zmiana średniej wielkości kryształitów (<i>D</i>) i naprężenia II-go rodzaju $\langle \Delta a/a \rangle$ fazy NiAl dla różnych czasów mielenia.....	94
Rys. 54. Wpływ procesu wysokoenergetycznego mielenia na zmianę parametru sieciowego fazy NiAl z kompozytu NiAl + TiC + Al ₂ O ₃ dla różnych czasów mielenia	96
Rys. 55. Wpływ procesu wysokoenergetycznego mielenia na zmianę parametru sieciowego fazy Al ₂ O ₃ z kompozytu NiAl + TiC + Al ₂ O ₃ dla różnych czasów mielenia.....	96
Rys. 56. Wpływ procesu wysokoenergetycznego mielenia na zmianę parametru sieciowego fazy TiC z kompozytu NiAl + TiC + Al ₂ O ₃ dla różnych czasów mielenia.....	97
Rys. 57. Morfologia kompozytu proszkowego NiAl + TiC + Al ₂ O ₃ w stanie wyjściowym	98
Rys. 58. Morfologia kompozytu proszkowego NiAl + TiC + Al ₂ O ₃ po 40 godzinach mielenia	99
Rys. 59. Wynik analizy Rietvelda dla kompozytu proszkowego NiAl + TiC + Al ₂ O ₃ w stanie wyjściowym	99
Rys. 60. Wynik analizy Rietvelda dla kompozytu proszkowego NiAl + TiC + Al ₂ O ₃ po 5 godzinach mielenia	100
Rys. 61. Wynik analizy Rietvelda dla kompozytu proszkowego NiAl + TiC + Al ₂ O ₃ po 40 godzinach mielenia	100

Rys. 62. Fragment dyfraktogram kompozytu FeAl (Cr) + Fe(Cr) + FeO + TiC + Cr ₃ C ₂ + Cr ₇ C ₃ w stanie wyjściowym.....	102
Rys. 63. Zmiana średniej wielkości krystalitów (<i>D</i>) i naprężenia II-go rodzaju $\langle \Delta a/a \rangle$ fazy FeAl(Cr) dla różnych czasów mielenia	103
Rys. 64. Wpływ procesu wysokoenergetycznego mielenia na zmiany parametru sieciowego faz z kompozytu FeAl (Cr) + Fe(Cr) + FeO + TiC + Cr ₃ C ₂ + Cr ₇ C ₃ dla różnych czasów mielenia	104
Rys. 65. Morfologia kompozytu proszkowego FeAl (Cr) + Fe(Cr) + FeO + TiC + Cr ₃ C ₂ + Cr ₇ C ₃ w stanie wyjściowym.....	107
Rys. 66. Morfologia kompozytu proszkowego FeAl (Cr) + Fe(Cr) + FeO + TiC + Cr ₃ C ₂ + Cr ₇ C ₃ po 10 godzinach mielenia	107
Rys. 67. Wynik analizy Rietvelda dla kompozytu proszkowego FeAl (Cr) + Fe(Cr) + FeO + TiC + Cr ₃ C ₂ + Cr ₇ C ₃ po 10 godzinach mielenia	107

Spis tabel

Tabela 1.	Charakterystyka wybranych metod analizy dyfraktogramów	13
Tabela 2.	Zestawienie konfiguracji i proporcji mieszanin testowych.....	45
Tabela 3.	Parametry próby dla wyznaczonych położeń maksimum (T) refleksu 104 i jego szerokości połówkowej ($W_T = FWHM$) dla Al_2O_3	51
Tabela 4.	Parametry próby dla wyznaczonych położeń maksimum (T) refleksu 100 i jego szerokości połówkowej ($W_T = FWHM$) dla nanokrystalicznego NiAl	51
Tabela 5.	Odchylenia standardowe rozkładu Studenta, odchylenia standardowe średniej oraz współczynniki zmienności dla pomiarów położenia maksimum refleksu T i szerokości połówkowej refleksu ($W_T = FWHM$) dla Al_2O_3 oraz nanokrystalicznego NiAl	52
Tabela 6.	Współczynniki dopasowania Rietvelda w zależności od typu funkcji analitycznej dla faz NiAl i FeAl w skali mikro i nanometrycznej (zaciemnione komórki).....	54
Tabela 7.	Zestawienie wartości parametrów sieciowych wyznaczonych metodą Rietvelda, metodą Toraya oraz przy równoległym stosowaniu metod Toraya i Rietvelda oraz danych katalogowych ICDD	63
Tabela 8.	Zestawienie współczynników dopasowania z metody Rietvelda wspomaganiej procedurą PRO-FIT oraz średnia wartość R_{wp} dla wszystkich refleksów z dopasowywania techniką pojedynczych refleksów metodą Toraya.....	65
Tabela 9.	Zestawienie wartości parametrów U, V, W wyznaczonych łącznie stosowanymi metodami Toraya i Rietveld oraz 100% i 80% wielkości parametru szerokości połówkowej FWHM dla linii dyfrakcyjnej 110 z metody Toraya	69
Tabela 10.	Zestawienie wartości wielkości krystalitów (D) i zniekształceń sieciowych ($\langle \Delta a/a \rangle$) wyznaczonych metodą Rietvelda, metodą Toraya oraz łącznie stosowanymi metodami Toraya i Rietvelda.....	69
Tabela 11.	Zestawienie wartości parametrów sieciowych wyznaczonych metodą Rietvelda, metodą Toraya oraz łącznie stosowanymi metodami Rietvelda i Toraya dla wybranych miesznin i próbek jednofazowych.....	76
Tabela 12.	Zestawienie wartości wielkości krystalitów (D) faz nanometrycznych wyznaczonych metodą Rietvelda, metodą Toraya oraz łącznie stosowanymi metodami Rietvelda i Toraya dla wybranych miesznin i próbek jednofazowych ...	79
Tabela 13.	Zestawienie wartości zniekształceń sieciowych ($\langle \Delta a/a \rangle$) faz nanokrystalicznych wyznaczonych w oparciu o metody Rietvelda, Toraya oraz łącznie stosowanymi metodami Rietvelda i Toraya dla wybranych miesznin i próbek jednofazowych ...	79
Tabela 14.	Zestawienie wartości parametrów U, V, W wyznaczonych połączonymi metodami Toraya i Rietveld oraz 100% i 80% wielkości parametru szerokości połówkowej FWHM (W_T)	80
Tabela 15.	Zestawienie współczynników dopasowania w metodzie Rietvelda wspomaganiej procedurą PRO-FIT dla mieszanin testowych, (graniczne wartości zaciemniono)	81
Tabela 16.	Porównanie rzeczywistych i obliczonych zawartości faz wraz z błędami względnymi dla pary A (próbki 1 i 2).....	86
Tabela 17.	Porównanie rzeczywistych i obliczonych zawartości faz wraz z błędami względnymi dla próbek 5 i 6	87
Tabela 18.	Porównanie rzeczywistych i obliczonych zawartości faz wraz z błędami względnymi dla pary E (próbki 12 i 14)	88
Tabela 19.	Zmiany zawartości faz: NiAl, TiC, Al_2O_3 w % wag. dla różnych czasów mielenia.....	97
Tabela 20.	Zestawienie współczynników dopasowania z metody Rietvelda wspomaganiej procedurą PRO-FIT dla próbek po różnych czasach mielenia.....	101
Tabela 21.	Zmiany zawartości faz: FeAl(Cr), Fe(Cr), FeO, TiC, Cr_3C_2 i Cr_7C_3 w % wag. dla różnych czasów mielenia	105
Tabela 22.	Zestawienie współczynników dopasowania z metody Rietvelda wspomaganiej procedurą PRO-FIT dla próbek po różnych czasach mielenia.....	107

Imię i nazwisko autora pracy / rozprawy	mgr Grzegorz Dercz
Imię i nazwisko promotora pracy / rozprawy	prof. UŚ dr hab. Lucjan Pająk
Wydział / Jednostka niebędąca Wydziałem	Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Kierunek studiów / dziedzina nauki	Nauka o materiałach
Specjalność / dyscyplina naukowa	Inżynieria materiałowa
Tytuł pracy	Opracowanie procedury rentgenowskiej analizy strukturalnej materiałów wielofazowych zawierających fazy niestechiometryczne i nanometryczne

Niniejszym oświadczam, że zachowując moje prawa autorskie, udzielam Uniwersytetowi Śląskiemu nieodpłatnej licencji niewyłącznej do korzystania z ww. pracy bez ograniczeń czasowych, w następującym zakresie:

- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji drukowanej i elektronicznej, w taki sposób, aby każdy mógł mieć do niej dostęp w miejscu, w którym praca jest przechowywana tj.: w Archiwum Uniwersytetu Śląskiego lub w Bibliotece Uniwersytetu Śląskiego,
- rozpowszechniania pracy poprzez publiczne udostępnianie pracy w wersji elektronicznej w sieci Internet w domenie *us.edu.pl* oraz w innych serwisach internetowych, tworzonych z udziałem Uniwersytetu Śląskiego.

12-02-2007

Data

Grzegorz Dercz

Podpis autora pracy